
Nanostrukturierte Materialien

Prof. Dr. Johann Plank
Department Chemie

Prof. Dr. Anton Lerf
Department Physik

Nanostrukturierte Materialien

Die Vorlesung ist gedacht für:

Chemiker: VT Chemie und Technologie der Materialien

Chemieingenieure: VT Materialwissenschaften

Baustoffingenieure (PF)

Nanostrukturierte Oberflächen - Beispiele

Dachziegel von Erlus



Selbstreinigende
Blue Jeans

Selbstreinigender
Autolack

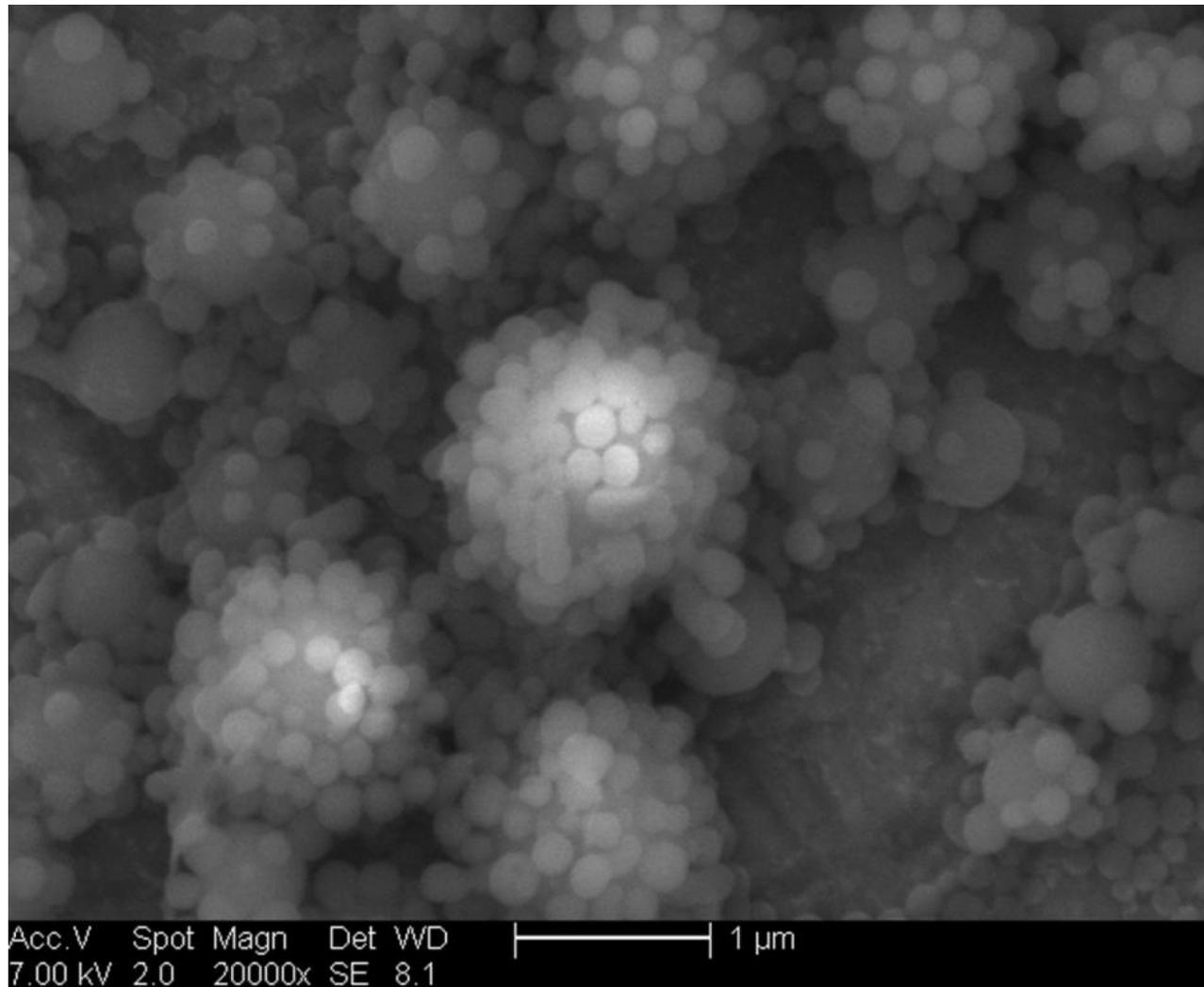


Nanostrukturierte Oberflächen in der Natur

Farben des Schmetterlingsflügels durch nanostrukturierte Oberfläche



Nanoteilchen mit Himbeerstruktur



Nanostrukturierte Materialien

1. Vorlesung

Plank/Lerf

I Einführung: von der Kolloidchemie zur Nanobiotechnologie

II Kolloidales Verhalten

- a Brownsche Molekularbewegung
- b Lichtstreuung
- c DLVO-Theorie

2. Vorlesung

Plank

- d Oberflächenladung, Zetapotential und Ladungsdichte (Sedimentationspotential, Elektrophorese, Strömungspotential, Elektroakustik)
- e Einflussfaktoren auf das Oberflächenpotential - Elektrolytkonzentration und Polymere
- f Koagulation und Flockung – Stabilität, Instabilität und Aggregation

Nanostrukturierte Materialien

3. Vorlesung

Plank

III Anorganische Kolloide

- a Natürliche Kolloide
- b Dispergierung – Break-down-Verfahren
- c Aufbaureaktionen (Elementarsole, oxidische- und sulfidische Systeme)
- d Umsetzung in der Gasphase (Flammenpyrolyse, chemical vapor deposition – CVD)

4. Vorlesung

Plank

IV Organische Kolloide (Polymerkolloide)

- a Emulsionspolymerisation
- b Suspensionspolymerisation/ Dispersionspolymerisation

5. Vorlesung

Plank

V Sol-Gel-Prozesse

6. Vorlesung

Plank

VI Mehrschichtige Nanomaterialien (core-shell-Systeme)

Nanostrukturierte Materialien

- | | | |
|-----|---|------|
| 7. | Vorlesung
VII Monodisperse Systeme mit externen Templaten | Lerf |
| 8. | Vorlesung
VIII Interne Template: Zeolite and mesoporöse Systeme | Lerf |
| 9. | Vorlesung
IX Biominerale und andere hierarchische Strukturen | Lerf |
| 10. | Vorlesung
X Langmuir-Blodgett-Filme und Layer-by-Layer-Deposition | Lerf |
| 11. | Vorlesung
XI Nanolithographie und Molekularstrahlepitaxie | Lerf |
| 12. | Vorlesung
XII Nanotubes | Lerf |
| 13. | Vorlesung
XIII Molekulare Maschinen | Lerf |

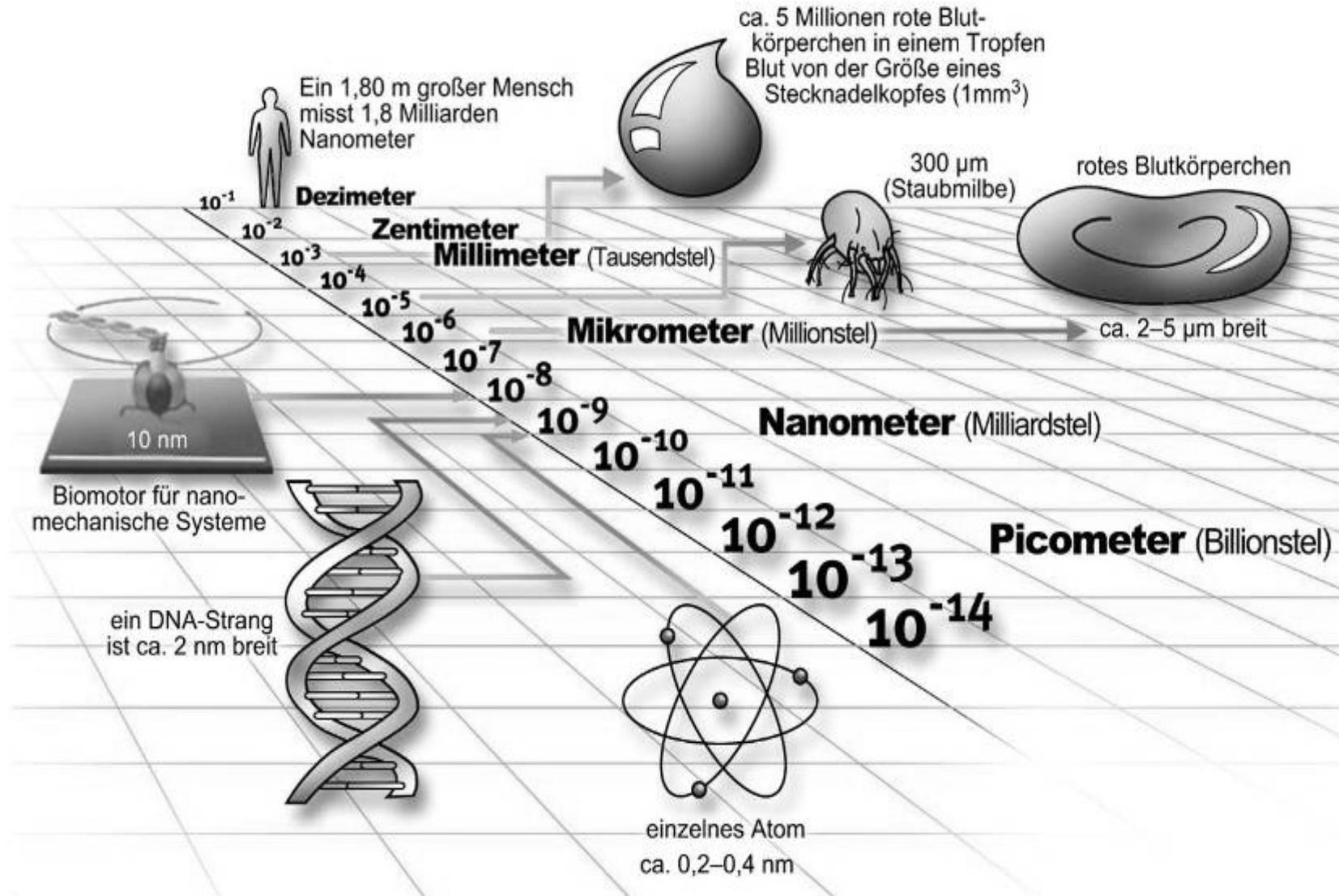
II Kolloidales Verhalten

II Kolloidales Verhalten

- a Brownsche Molekularbewegung
- b Lichtstreuung
- c DLVO-Theorie
- d Oberflächenladung, Zetapotential und Ladungsdichte
(Sedimentationspotential, Elektrophorese,
Strömungspotential, Elektroakustik)
- e Einflussfaktoren auf das Oberflächenpotential -
Elektrolytkonzentration und Polymere
- f Koagulation und Flockung – Stabilität, Instabilität und
Aggregation

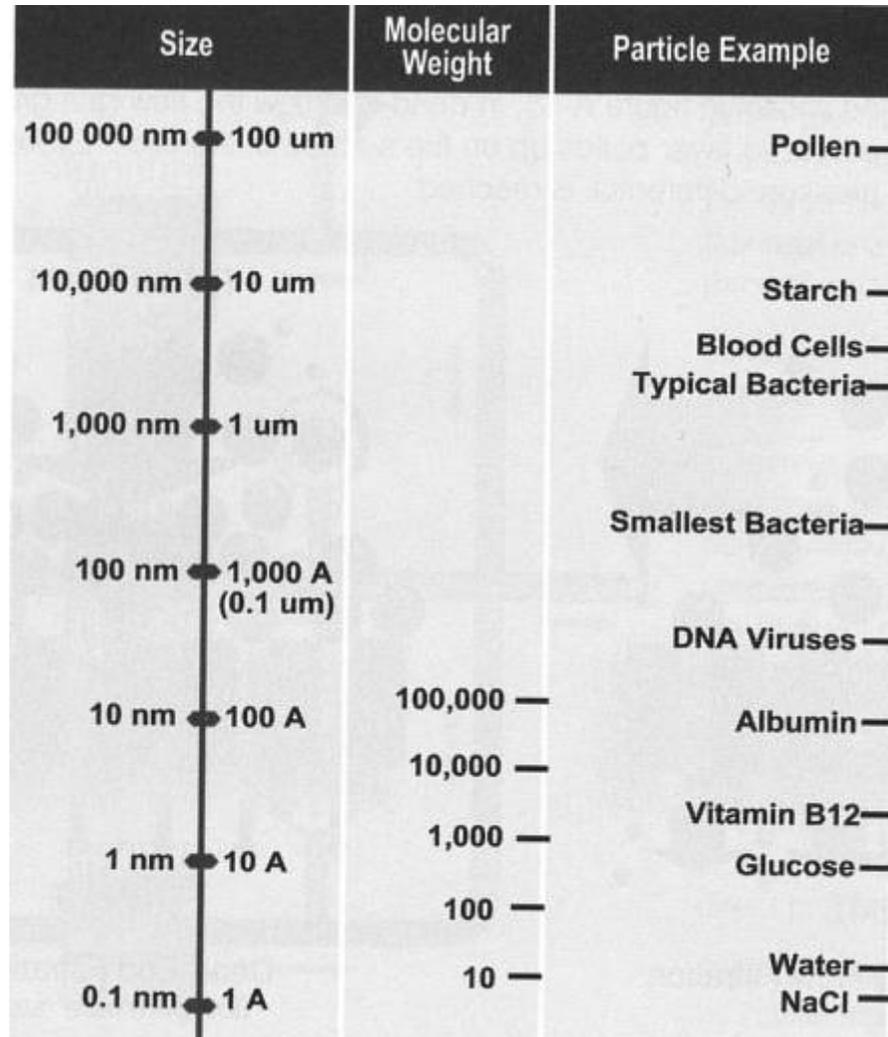
Definitionen: Kolloide
Nanoteilchen

II Kolloidales Verhalten



Größenvergleich

II Kolloidales Verhalten



Größenvergleich

Partikeldurchmesser/nm	Totale Anzahl an Atomen	Anteil an Oberflächenatomen/%
20	250 000	10
10	30 000	20
5	4 000	40
2	250	80
1	30	99

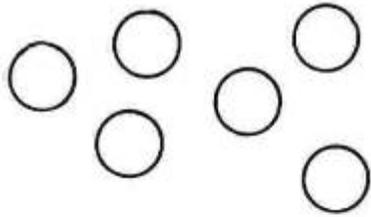
Zunahme des Anteils von Oberflächenatomen mit abnehmender Partikelgröße

Oberflächenatome weisen ungesättigte Bindungen bzw. Koordinationssphären auf, verhalten sich anders als Atome im Inneren des Teilchens

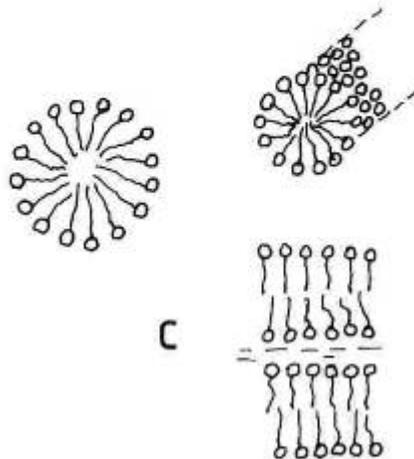
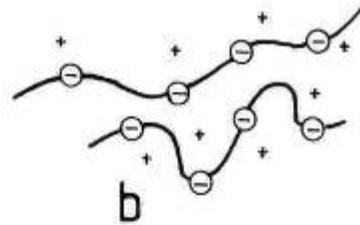
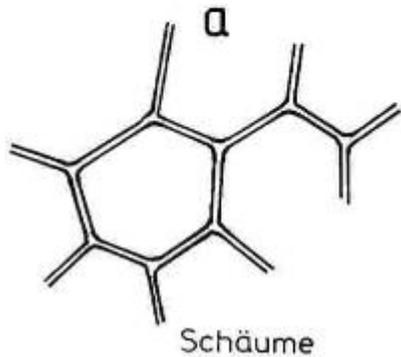
Folge:

das chemisch-physikalische Verhalten des Teilchens ändert sich grundlegend

II Kolloidales Verhalten



Dispersionen, Emulsionen



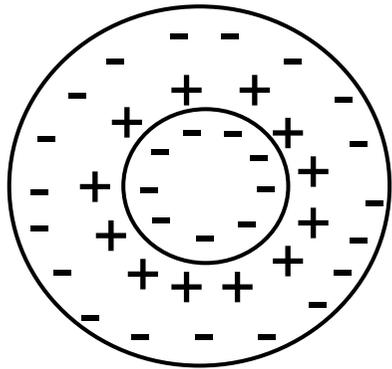
Kolloidale Systeme:

a zweiphasige Systeme

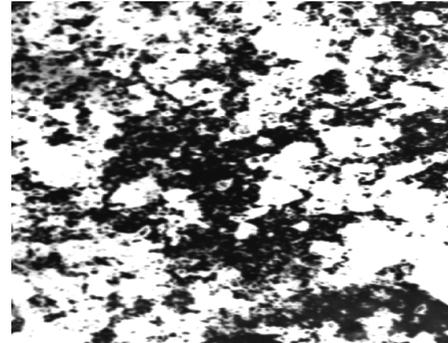
b Makromoleküle in Lösung

c Assoziationsmoleküle

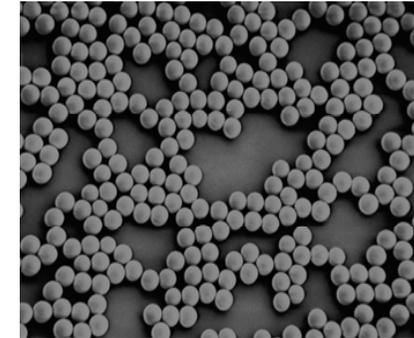
Klassische Kolloidsysteme



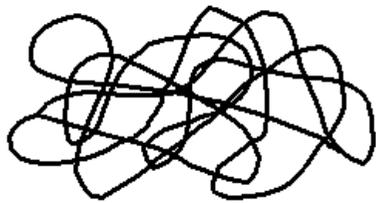
Dispersionskolloid



Zementleim



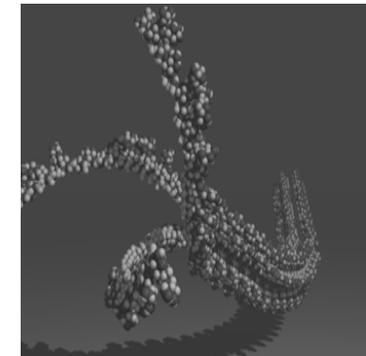
Latex-Dispersion



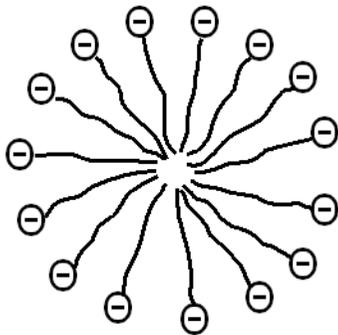
Molekülkolloid



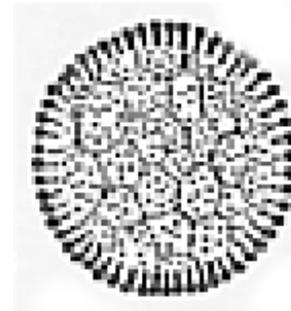
Methylcellulose



Xanthan gum



Assoziationskolloid



Emulgator-Mizellen

II Kolloidales Verhalten

Kontinuierliche Phase	Disperse Phase	Bezeichnung
gasförmig	flüssig	Aerosol (flüssiger Teilchen), Dunst, Nebel
gasförmig	fest	Aerosol (fester Teilchen), Rauch
flüssig	gasförmig	Schaum
flüssig	flüssig	Emulsion
flüssig	fest	Dispersion (Sol, Suspension, Schlicker, Paste)
fest	gasförmig	fester Schaum
fest	flüssig	feste Emulsion
fest	fest	festes Sol, fest-fest-Dispersion, Legierung

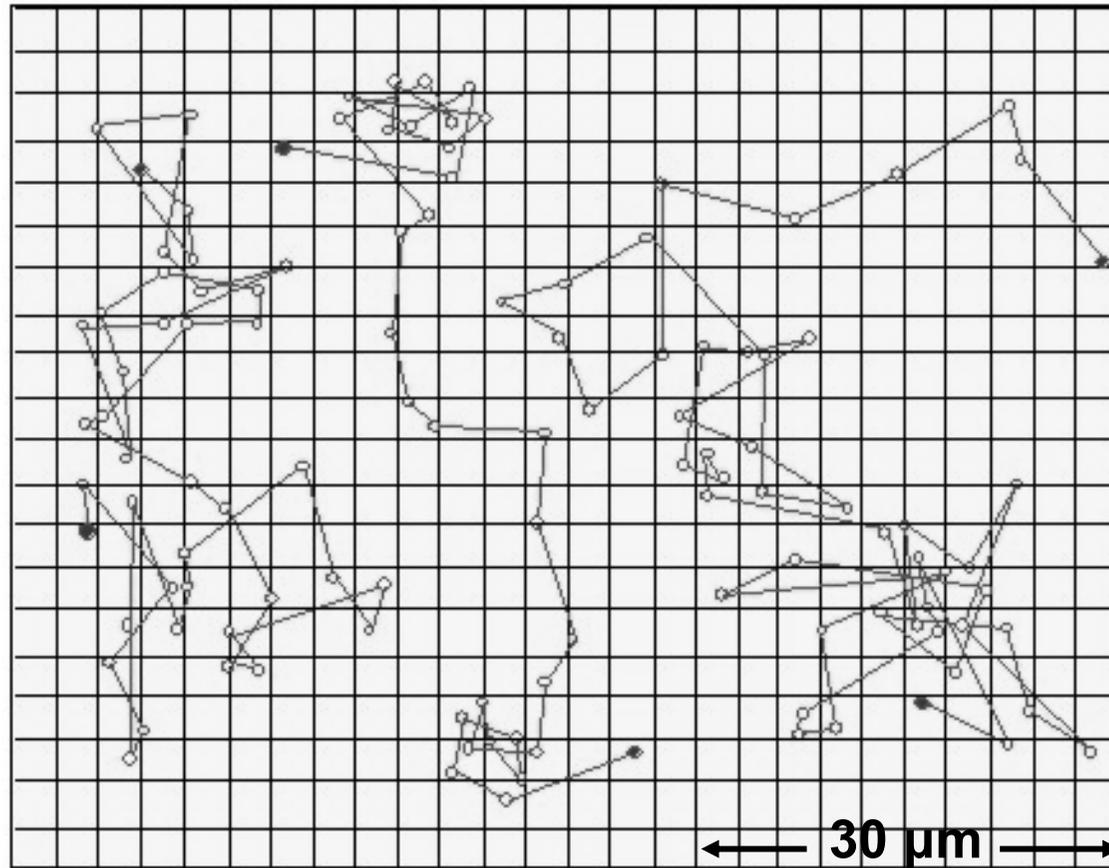
Zweiphasige kolloidale Systeme

Beispiele: Milch, Mayonnaise, Margarine, Cremelikör
 Tonschlämmen, Zementleim (Beton)
 Kolloidales Gold (Rubinglas)
 Zeolithe
 Dispersionsfarben

a Brownsche Molekularbewegung und Diffusion

Brownsche Molekularbewegung:

Vom schottischen Botaniker Robert Brown im Jahr 1827 wiederentdeckte, thermisch getriebene Eigenbewegung der Moleküle.



Spontane Bewegung kolloidalen Teilchen unter dem Mikroskop

a Brownsche Molekularbewegung und Diffusion

$$\sigma^2 = \frac{R \cdot T}{L \cdot 3 \cdot r \cdot \pi \cdot \eta}$$

σ = mittlere quadratische Verschiebung eines Teilchens pro Zeiteinheit
(experimentell zu schätzen)

R= Universelle Gaskonstante

T= Absolute Temperatur

L= Loschmidtsche Zahl (Zahl der Atome oder Moleküle in einem Kubikmeter)

r= Radius eines Brownschen Teilchens

η = Zähigkeit (innere Reibung) der Flüssigkeit bzw. des Gases

Energieübertrag von Lösungsmittelmolekülen auf Teilchen

→ Zusammenhang mit kinetischer Gastheorie

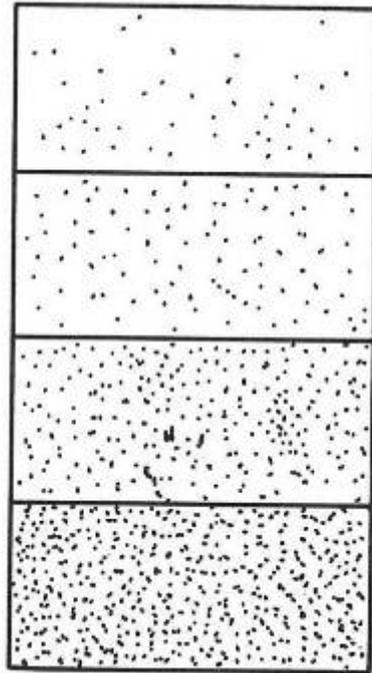
Berechnung der Boltzmann-Konstante ($k=R/L$)

→ abhängig von Temperatur

→ abhängig von Teilchenmasse

→ abhängig von Viskosität kontinuierlichen Phase

a Diffusion und Sedimentation



Teilchen unterschiedlicher Größe
(Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Brownscher Molekularbewegung)

TAB. 2 | TEILCHENBEWEGUNG UND SEDIMENTATION FÜR KUGELFÖRMIGE PARTIKEL [28].

Partikel-durch-messer/ μm	Mittlerer Fort-bewegungs-radius durch Brownsche Bewegung/ μm	Wegstrecke durch gravitative Sedimentation / μm
0,1	2,358	0,005
0,5	1,052	0,138
1,0	0,745	0,554
5,0	0,334	13,848
10,0	0,236	55,398

zugrundeliegende Daten: Zeitdauer 1 s, Partikeldichte 2000 kg/m^3 , Medium: Wasser 21 °C

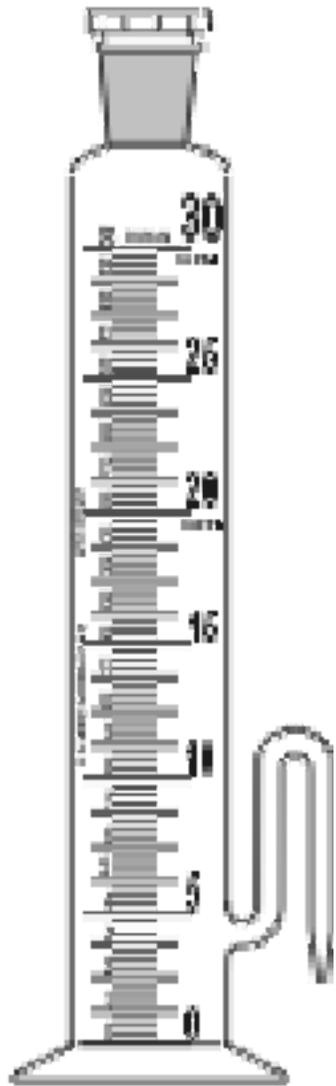
Sedimentationsgleichgewicht feiner Teilchen

$$d \ln c_i = \frac{-M_i \cdot g \cdot dh}{RT}$$

- c= Konzentration
- M= Molmasse
- g= Erdbeschleunigung
- h= Höhe
- R= Gaskonstante
- T= Temperatur

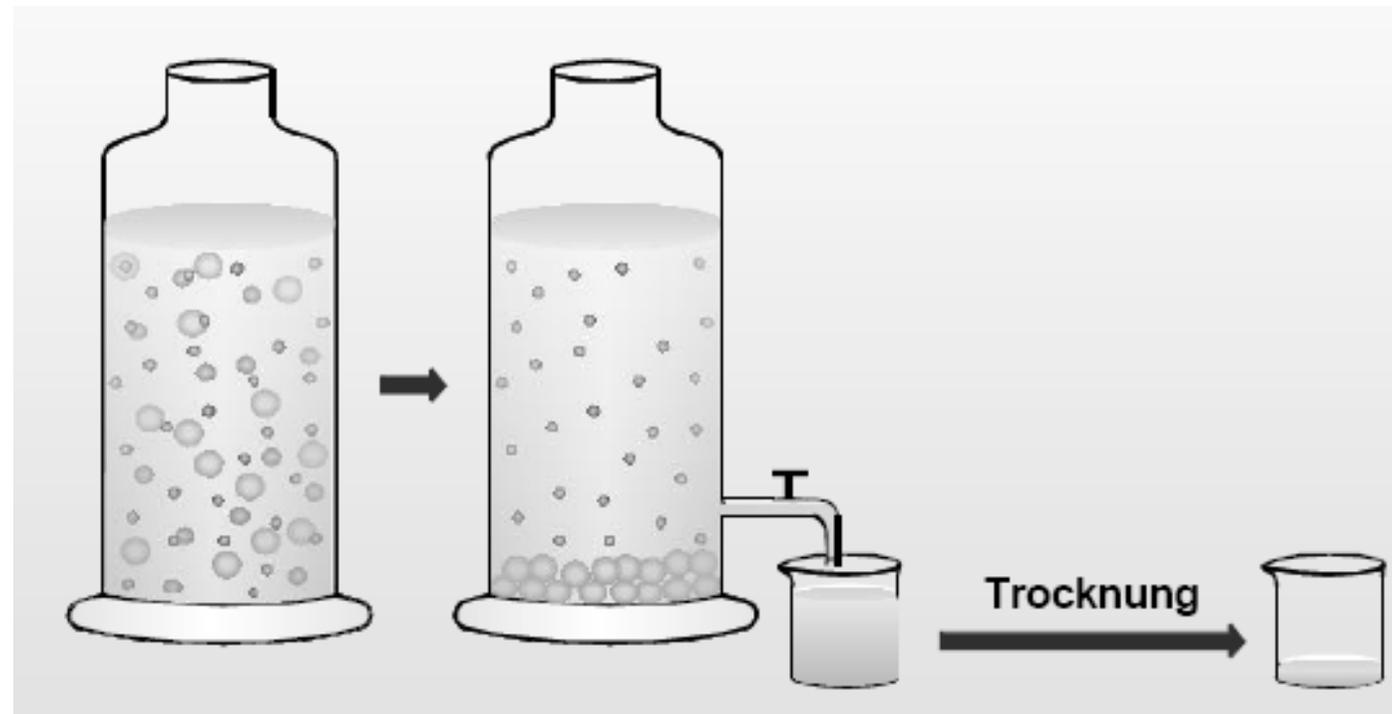
a Brownsche Molekularbewegung und Diffusion

Anwendung der Brownschen Molekularbewegung für die Analytik



Atterberg-Analyse von Tonen (Atterberg-Zylinder)

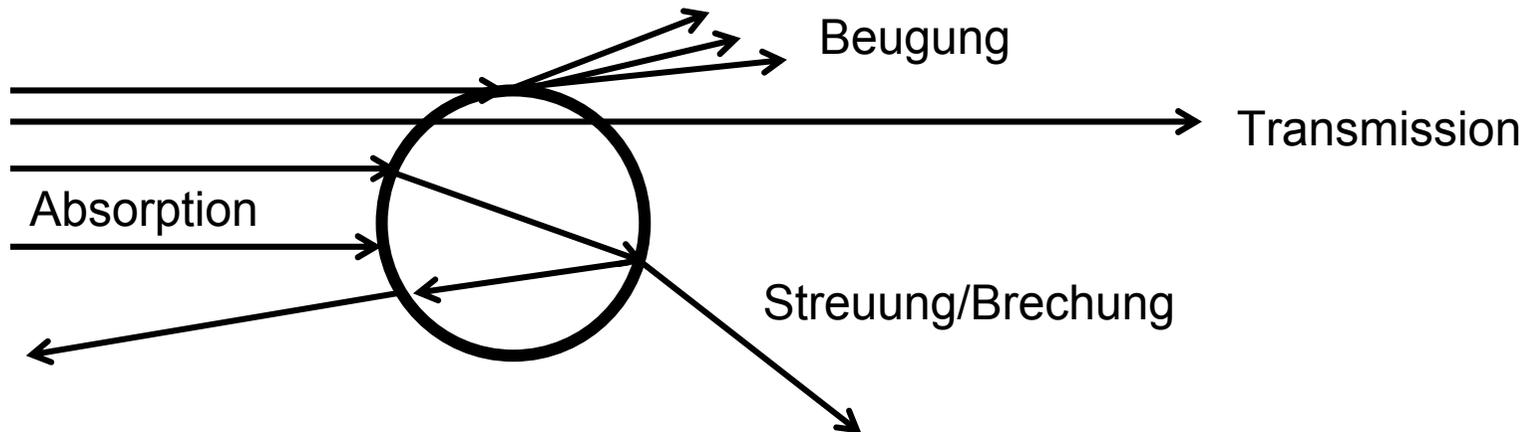
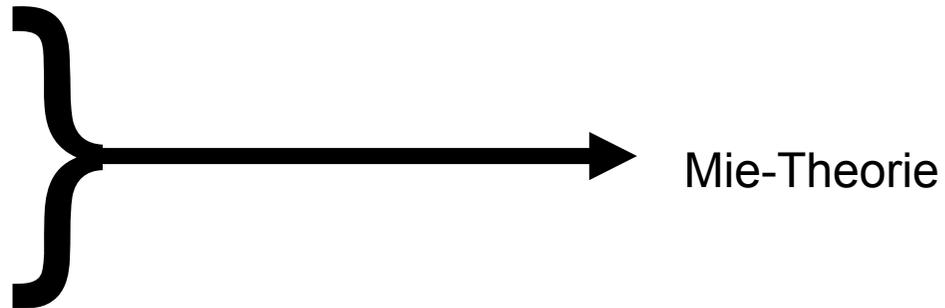
Dynamische Lichtstreuung
(Photonenkorrelationsspektroskopie)



b Lichtstreuung

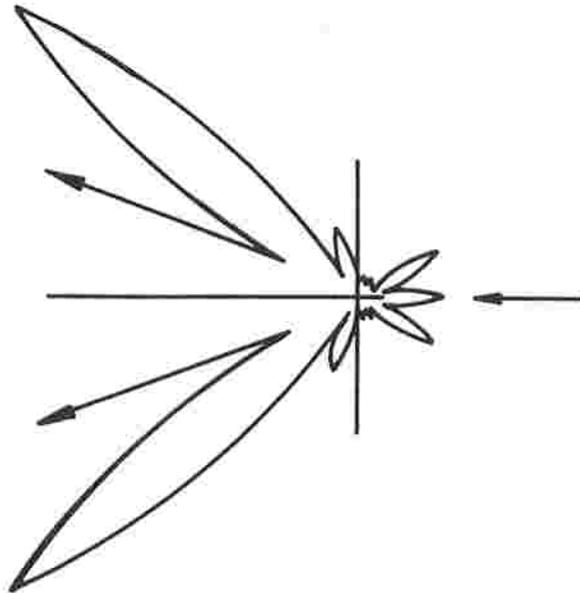
Wechselwirkung von Teilchen mit Licht:

- a Absorption
- b Transmission
- c Streuung
- d Brechung
- e Beugung

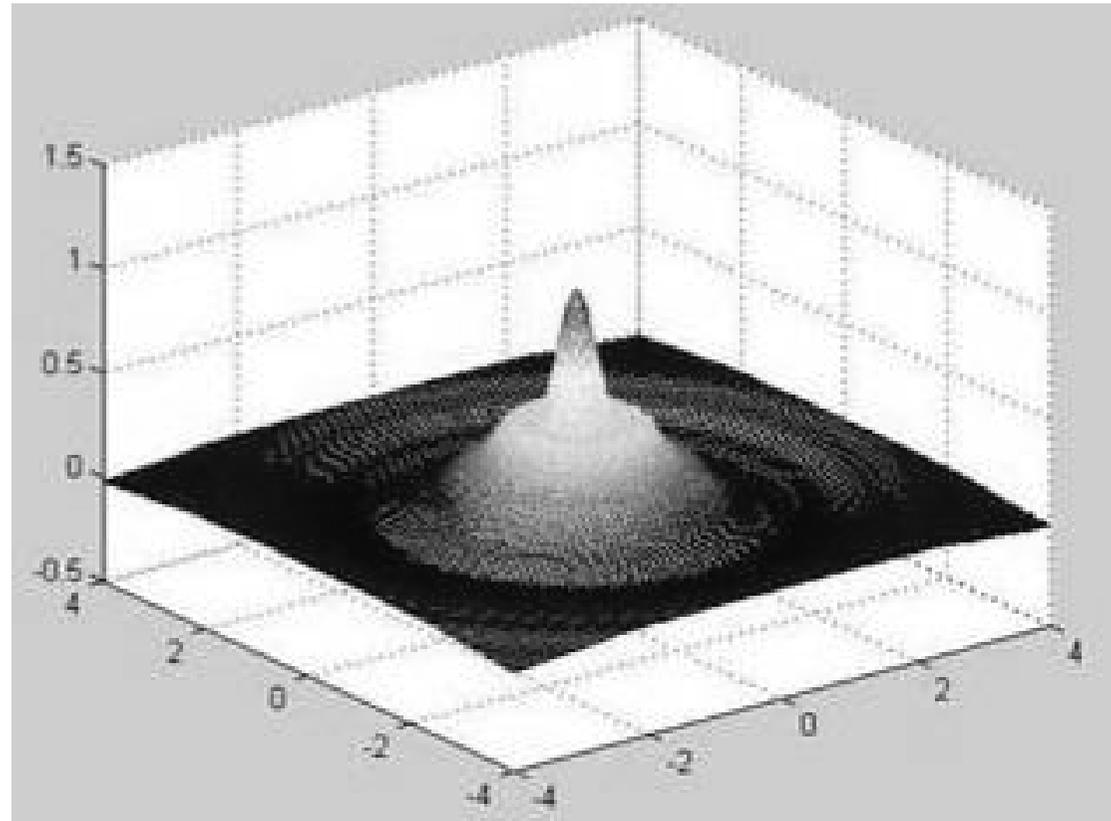


b Lichtstreuung

In kolloidalen Systemen gilt: Partikelgröße \sim Wellenlänge des Lichts
→ Streuung hat größte Bedeutung



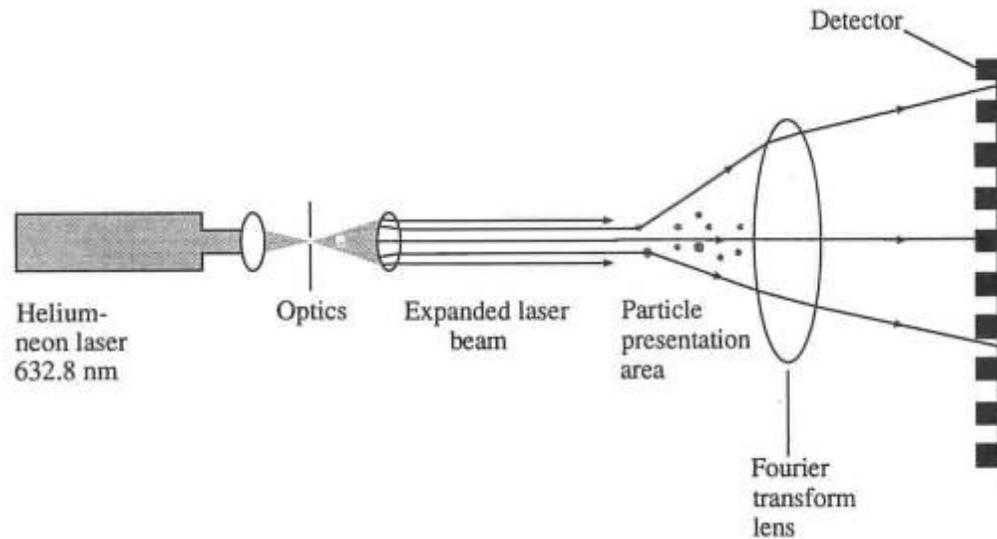
Berechnetes Streulicht-
muster eines runden
Teilchens nach Mie-Theorie



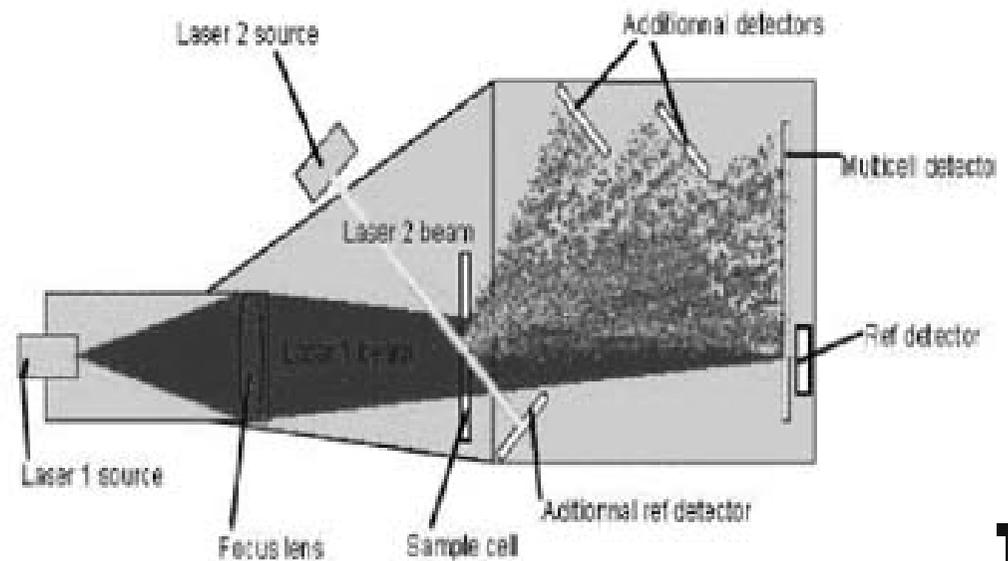
3D-Streulichtmuster eines
Partikelgemisches

b Lichtstreuung

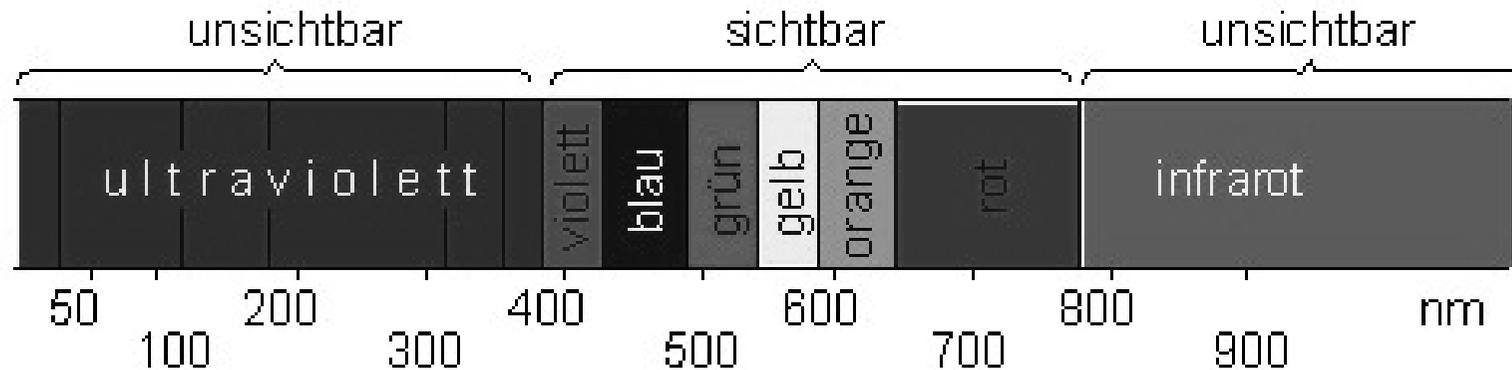
In kolloidalen Systemen gilt: Partikelgröße \sim Wellenlänge des Lichts
→ Streuung hat größte Bedeutung



Schematischer Aufbau eines Lasergranulometers



b Lichtstreuung



Streuung ist wellenlängenabhängig: Streuung ist für kurzwelliges Licht am stärksten

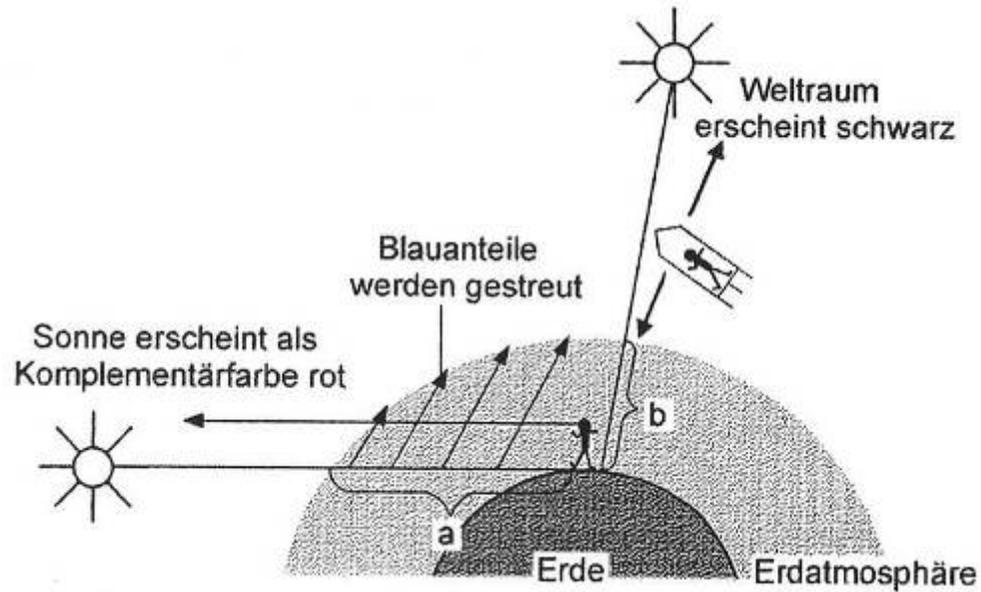
→ Beim Blick von der Sonne weg sieht man Streulicht → Himmel erscheint blau

→ Beim Blick gegen die Sonne sieht man Licht minus Streulicht → roter
Sonnenuntergang

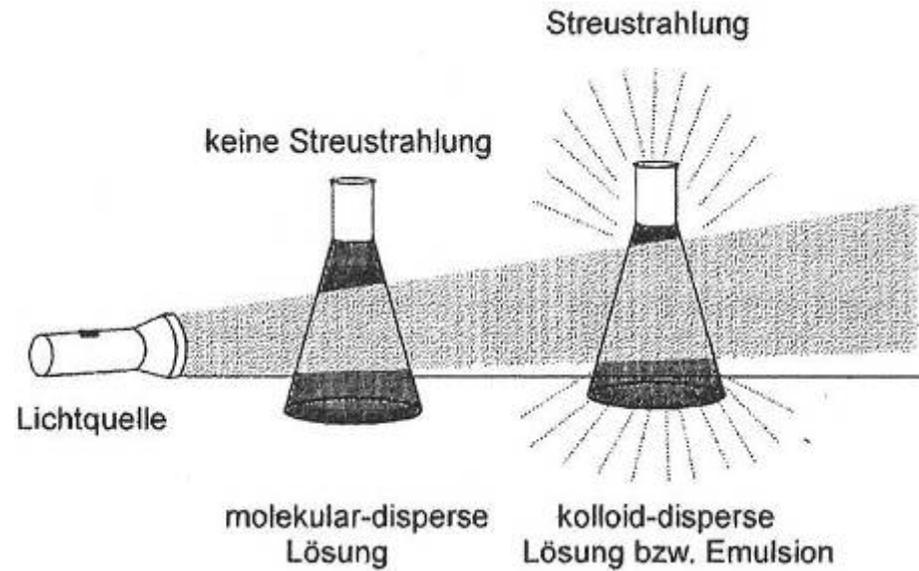
→ (Effekt wird durch langen Weg durch Atmosphäre verstärkt)

b Lichtstreuung

→ Erklärung für blauen Himmel und roten Sonnenuntergang

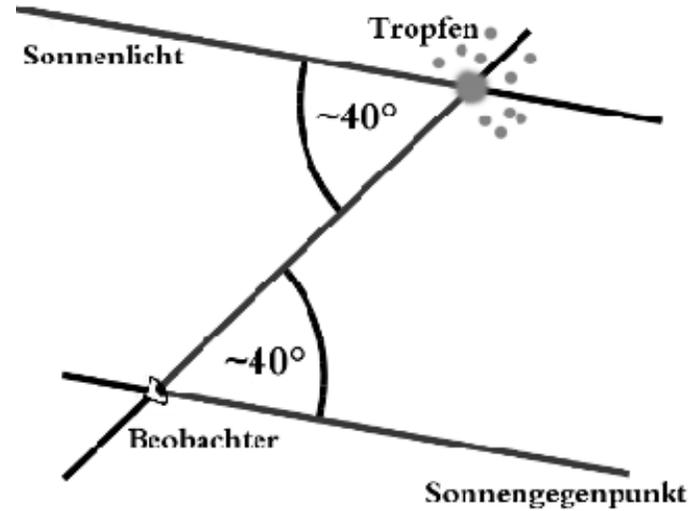
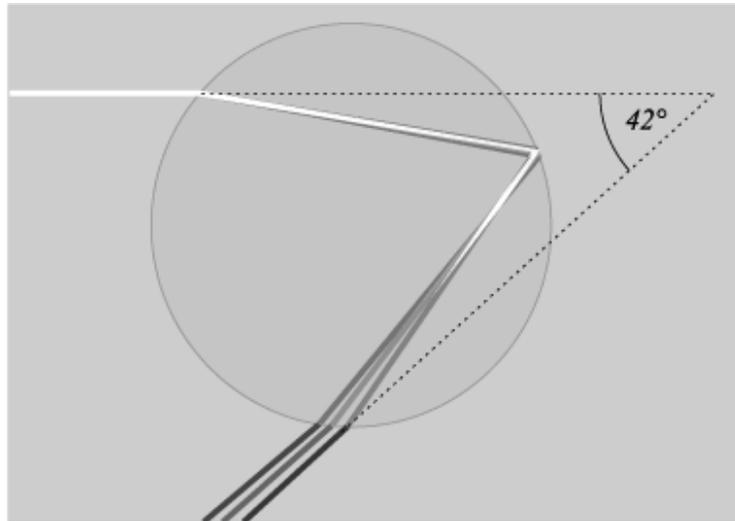


b Lichtstreuung: Tyndall-Effekt



b Lichtstreuung

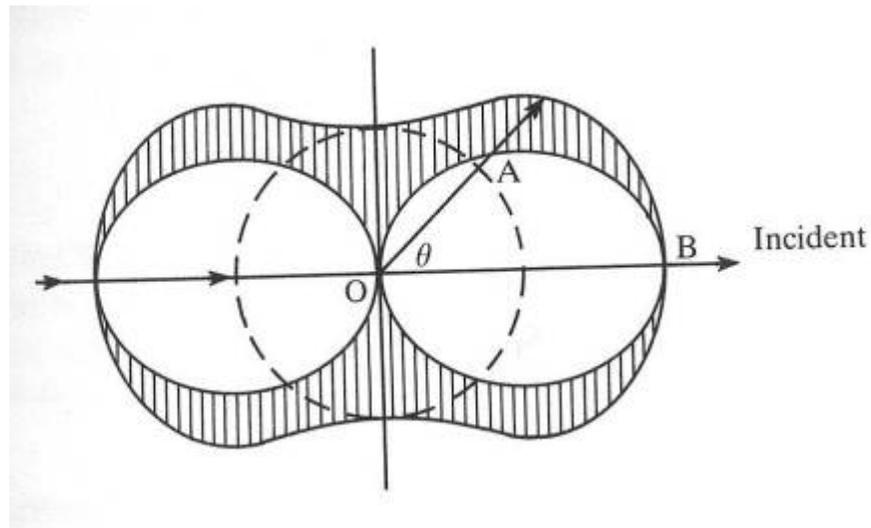
Regenbogen: Lichtbrechung in einem Wassertropfen



b Lichtstreuung

Polarisation des Streulichts: Aufspaltung in vertikal und horizontal polarisiertes Licht

A (gestrichelter Kreis): vertikal polarisiert
B (Vollkreis): horizontal polarisiert
Summe= gestreift

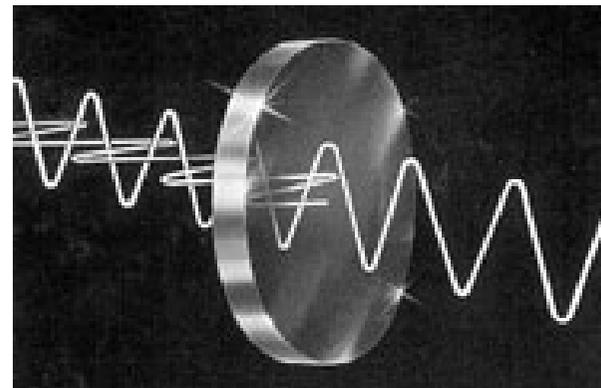


→ gestreutes Sonnenlicht ist polarisiert

→ Orientierung von Insekten

→ Orientierung der Wikinger im Nebel?

→ Polarisationsfilter für Fotoapparat



b Lichtstreuung

Ohne Polarisationsfilter



Mit Polarisationsfilter



c DLVO-Theorie

DLVO: Von Derjaguin, Landau (1941) und Verwey und Overbeek (1948) entwickelte Theorie der elektrostatischen Stabilisierung von Kolloid-suspensionen

Abstoßung gleichsinnig aufgeladener Tröpfchen in Emulsionen.

Gesamtwechselwirkung

$$V_T = V_A + V_R + V_B$$

Anziehungskräfte = Van-der-Waals-Wechselwirkung
(Näherung für runde Partikel bei geringem Abstand $d \ll a$)

$$V_A = -\frac{A}{12} \left(\frac{a}{d} \right)$$

A = Hamaker-Konstante (materialabh.)
a = Partikelradius
d = Abstand zweier Teilchen

c DLVO-Theorie

Elektrostatische Abstoßungskräfte

$$V_R = \frac{a}{v} \cdot \frac{32 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot (R \cdot T)^2}{F^2} \cdot \gamma^2 \cdot e^{-\kappa \cdot H}$$

mit

$$\gamma = \frac{\left(e^{\frac{z}{2}} - 1 \right)}{\left(e^{\frac{z}{2}} + 1 \right)} \quad \text{mit} \quad z = \frac{v \cdot F \cdot \psi_0}{R \cdot T}$$

a= Partikelradius

H= Abstand kugelförmiger Teilchen

v= Ionenladung

1/κ= Debye-Hückel-Länge (Maß für Ausdehnung der diffusen Schicht)

ε= Dielektrizitätskonstante

ε₀= Dielektrizitätskonstante Vakuum

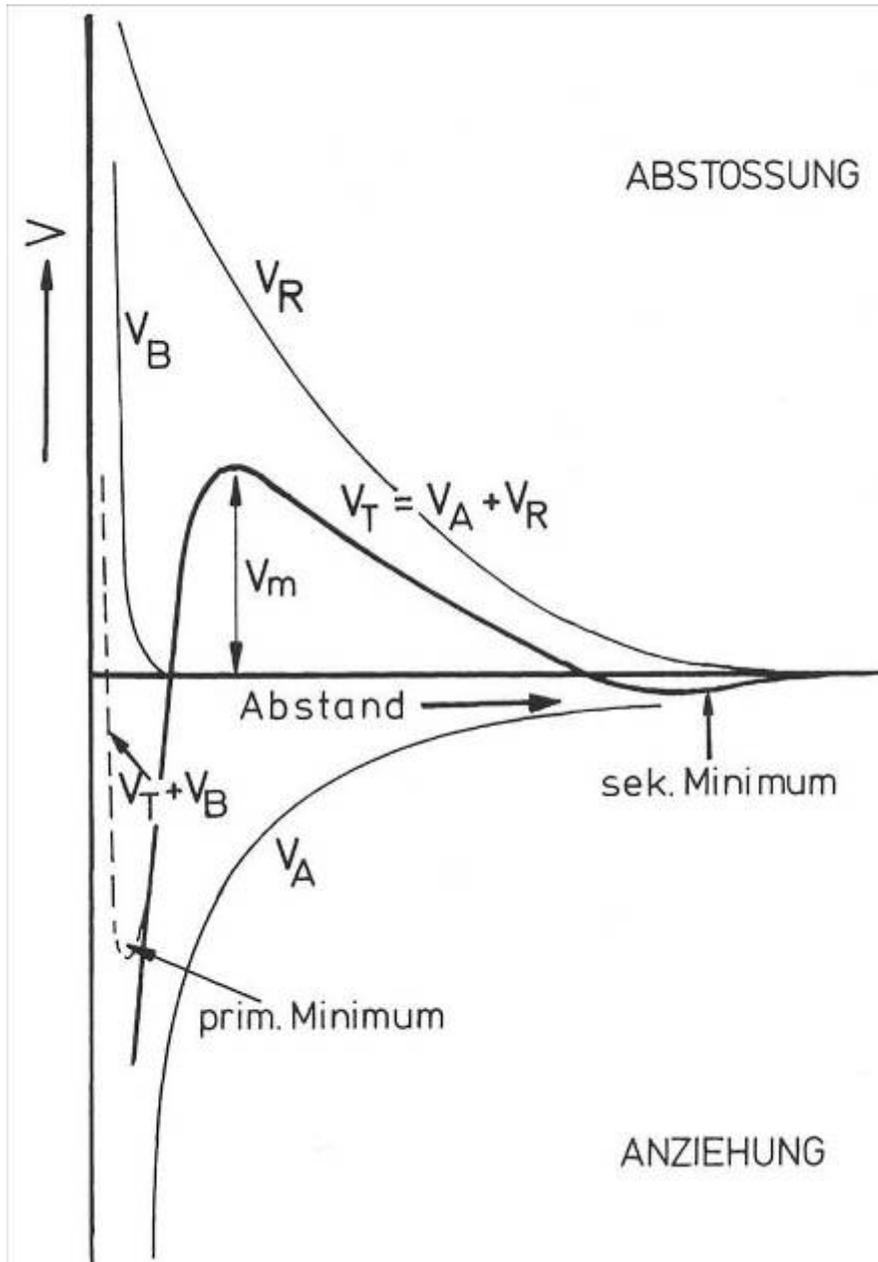
F= Faraday-Konstante

ψ₀= Oberflächenpotential

Born'sche Abstoßungskräfte (bei direktem Kontakt von Teilchen)

$$V_B$$

c DLVO-Theorie



Gesamtwechselwirkung von Teilchen

V_R = elektrostatische Abstoßung

V_B = Bornsche Abstoßung

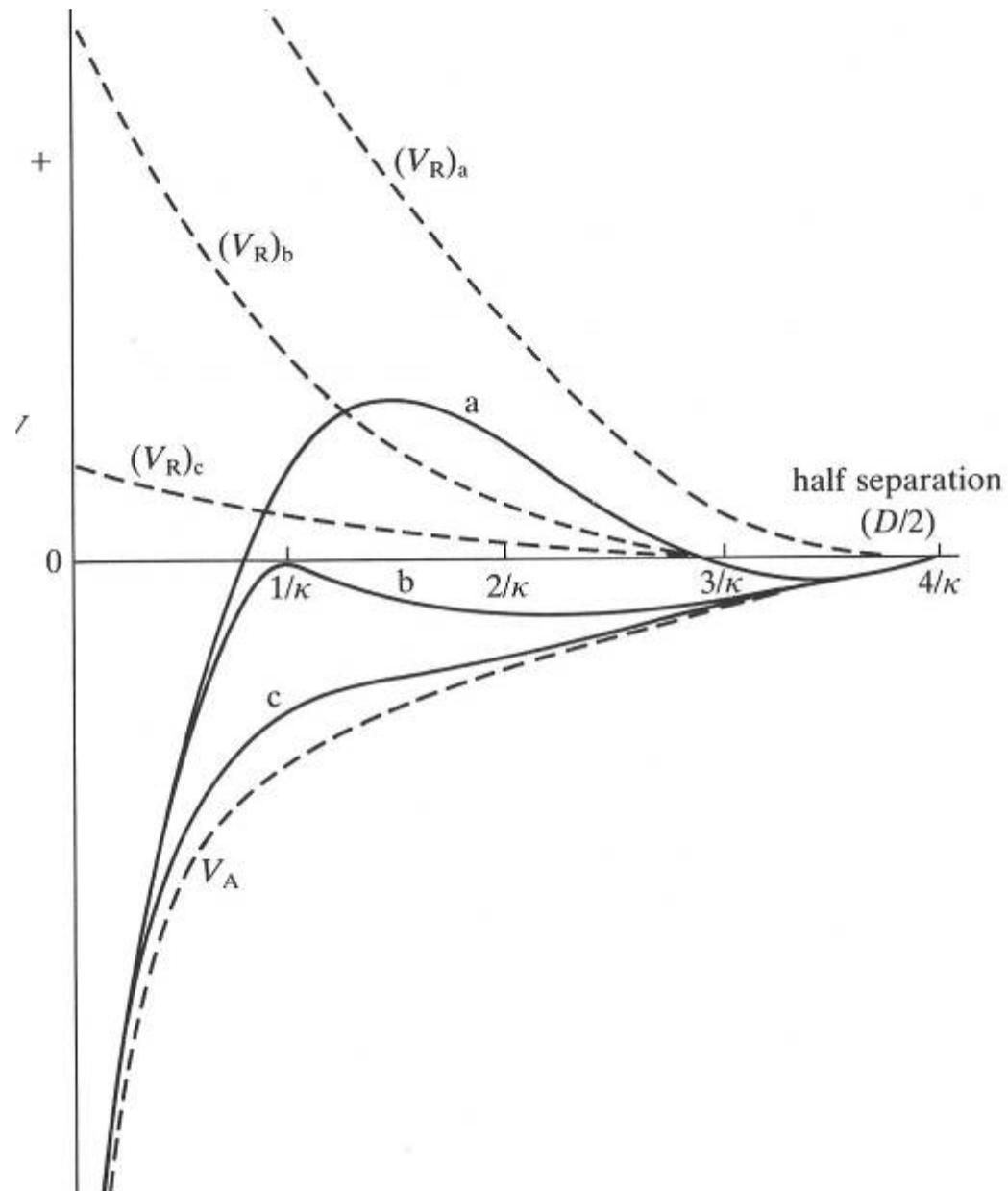
V_A = Van-der-Waals-Anziehung

V_T = Gesamtwechselwirkung

Eine Dispersion ist dann stabil, wenn V_m besonders hoch ist

Anhand der Lage von V_m kann der Teilchenabstand in der stabilen Dispersion abgelesen werden

c DLVO-Theorie

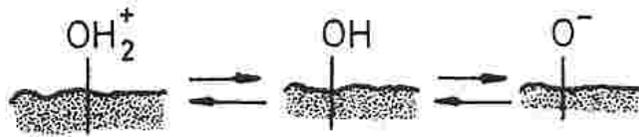


Gesamtwechselwirkung von Teilchen

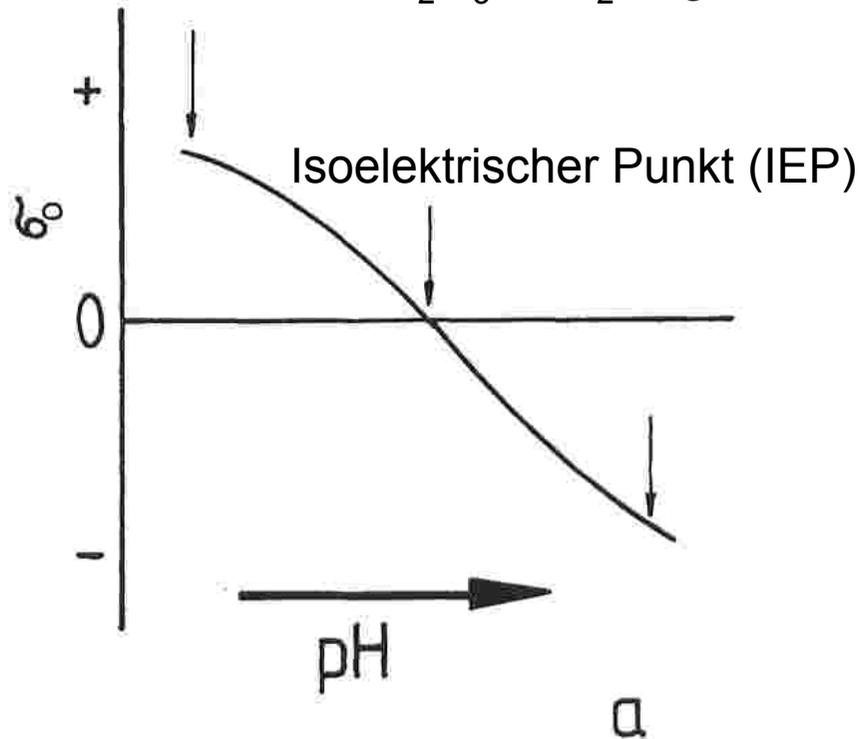
- Dispersionen
- a) Stabil
 - b) Fast stabil
 - c) Instabil

d Oberflächenladung, Zetapotential und Ladungsdichte

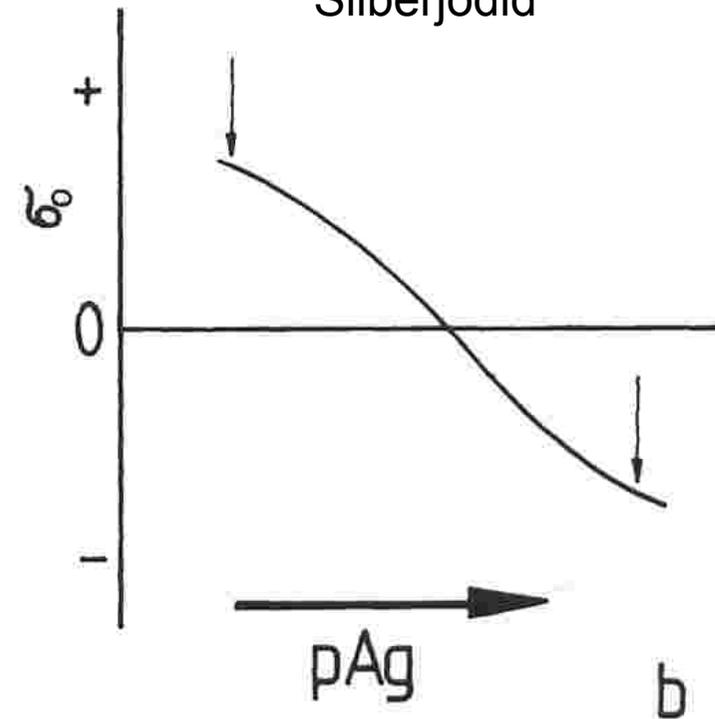
Oberflächenladung von Teilchen



z. B. Al_2O_3 , SiO_2 , MgO

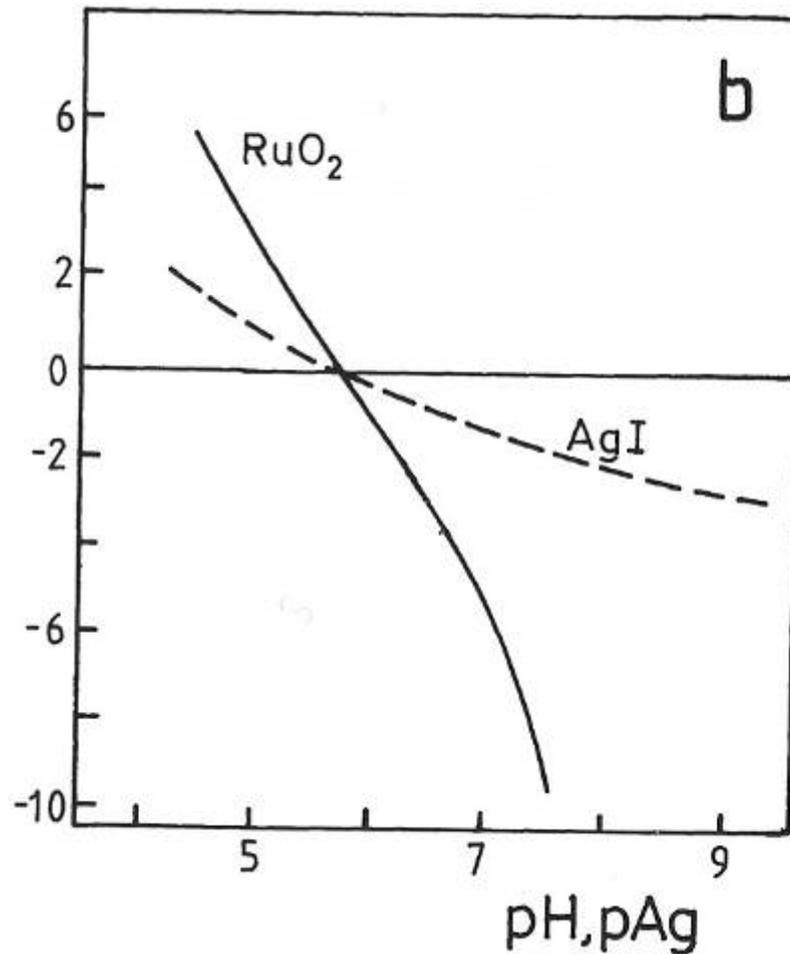


Silberjodid



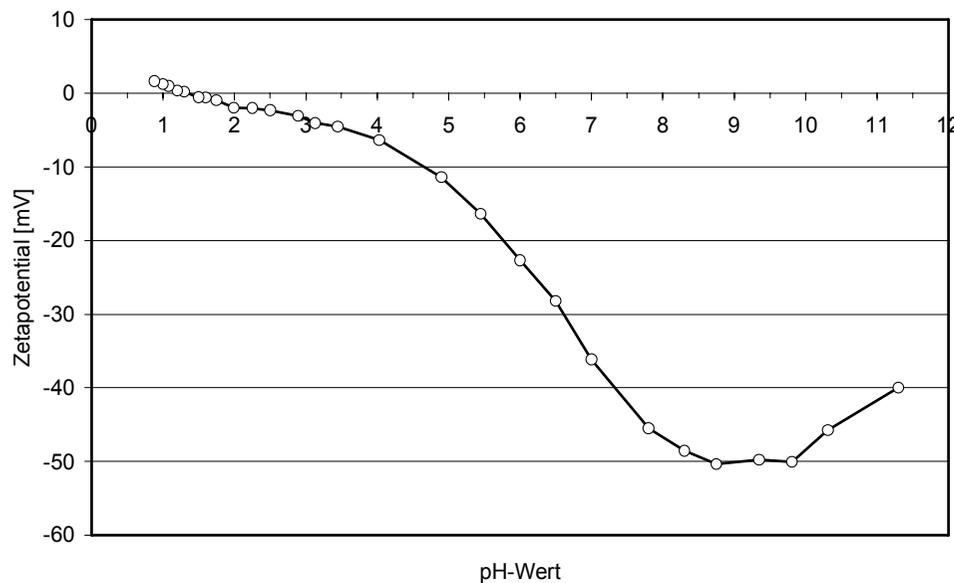
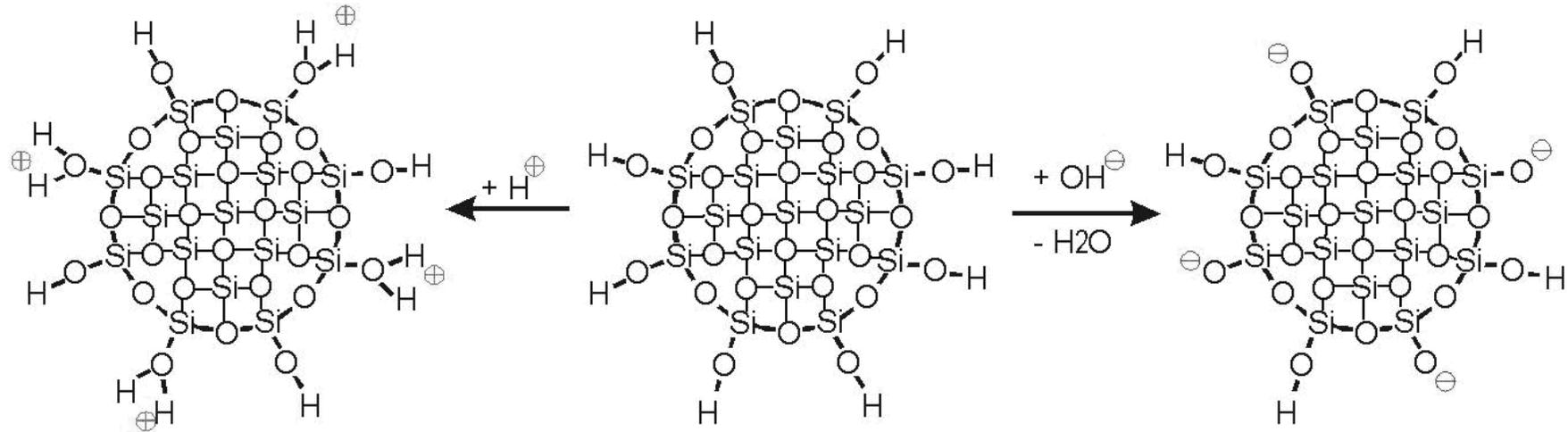
d Oberflächenladung, Zetapotential und Ladungsdichte

Oberflächenladung von Teilchen: isoelektrischer Punkt



d Oberflächenladung, Zetapotential und Ladungsdichte

Oberfläche von Teilchen: z. B. SiO₂



Zetapotential von SiO₂

Isoelektrischer Punkt bei ca. pH 1.5

Zementkorn

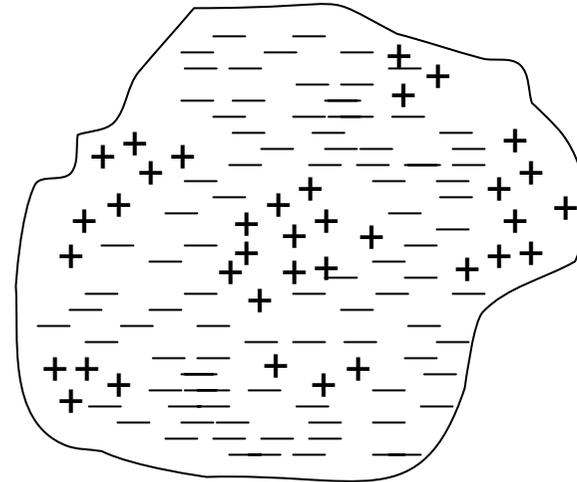


Klinkerphasen: C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF

Oberflächenladungen am Zementkorn

Oberflächenladung:

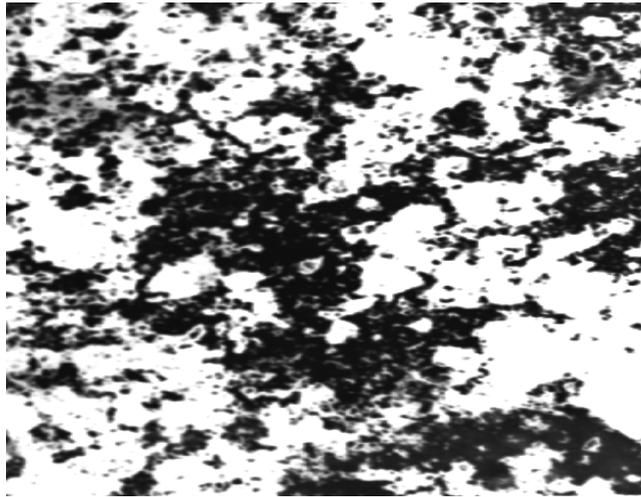
- direkt nicht messbar
- indirekt messbar als Zeta-Potential
- Durchschnittswert



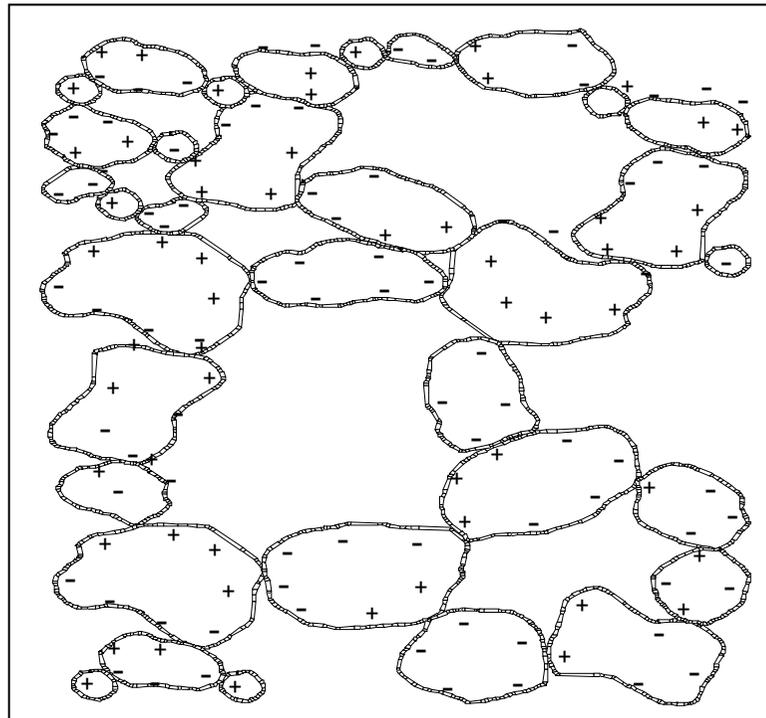
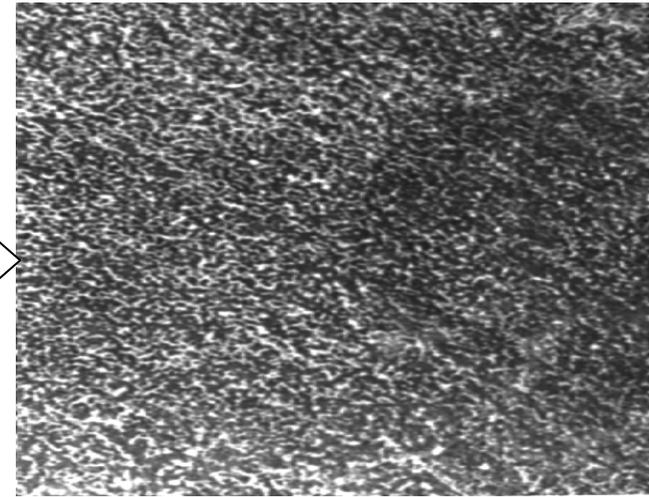
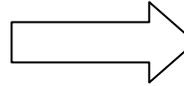
Phase	Zeta-Potential
C_3S	- 5 mV
C_2S	- 7 mV
C_3A	+ 12 mV
$C_3A + CaSO_4 \cdot xH_2O$	+ 7 mV
C_4AF	+ 5 mV
$C_4AF + CaSO_4 \cdot xH_2O$	+ 5 mV

nach Yoshioka et al., Cem. Conc. Res. 32 (2002), 1507

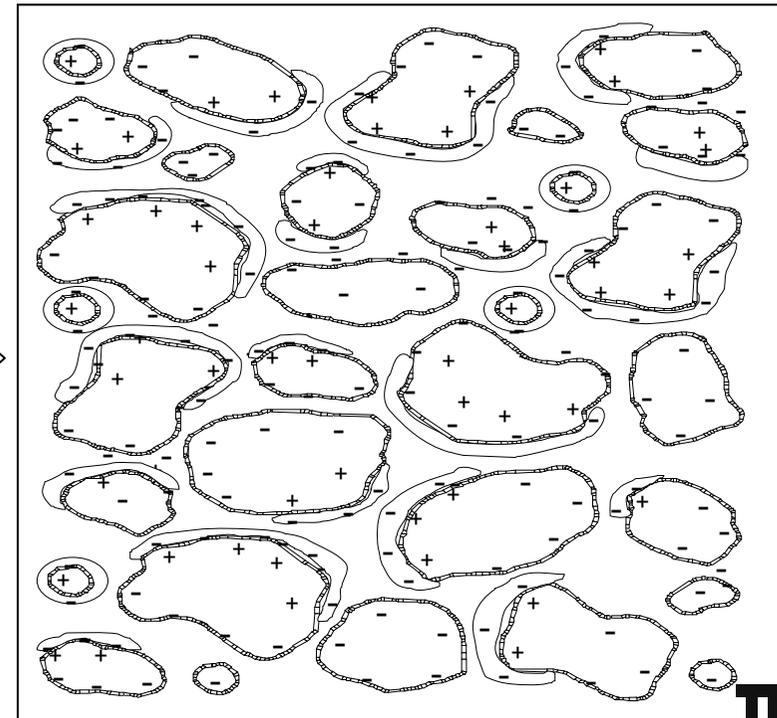
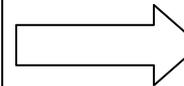
Zementdispergierung



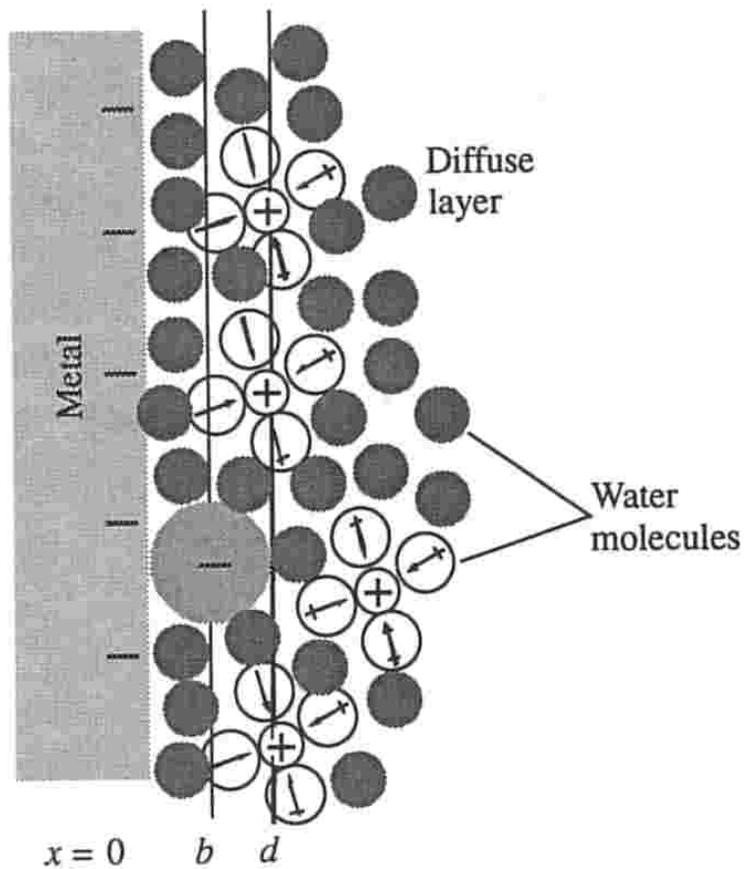
+ FM



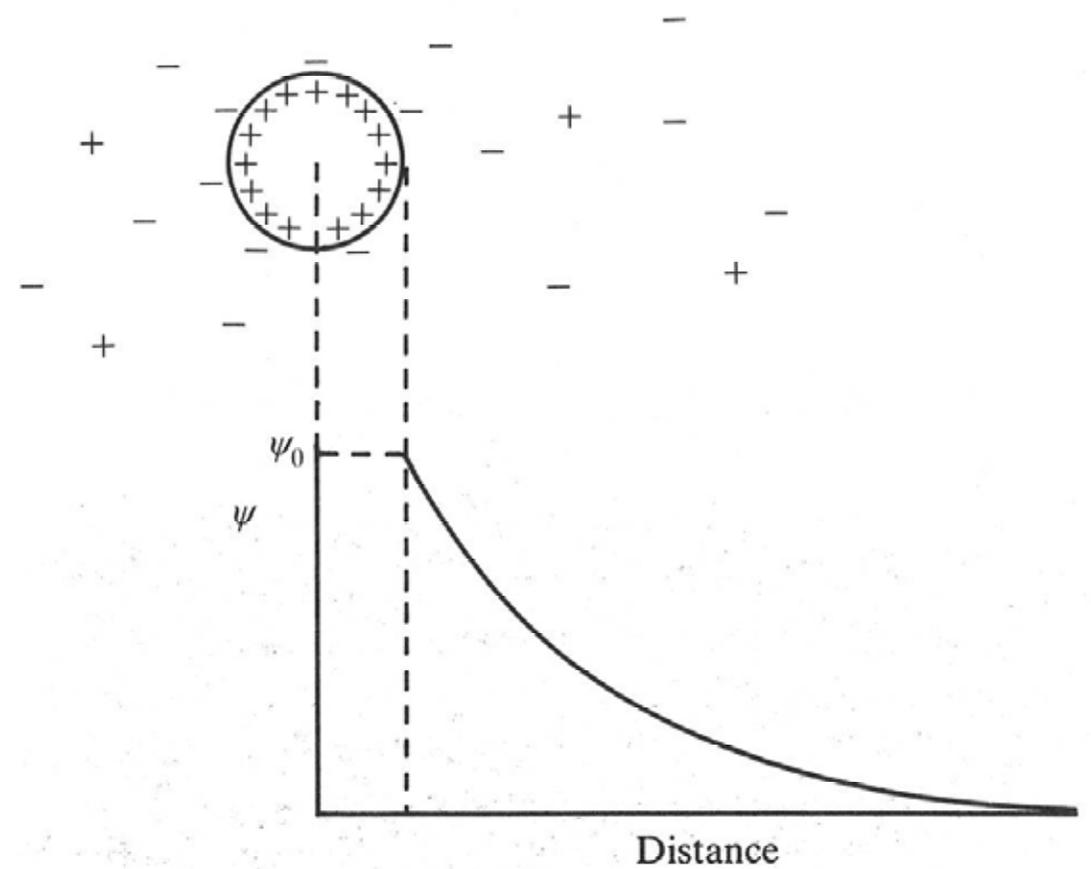
+ FM



d Oberflächenladung, Zetapotential und Ladungsdichte



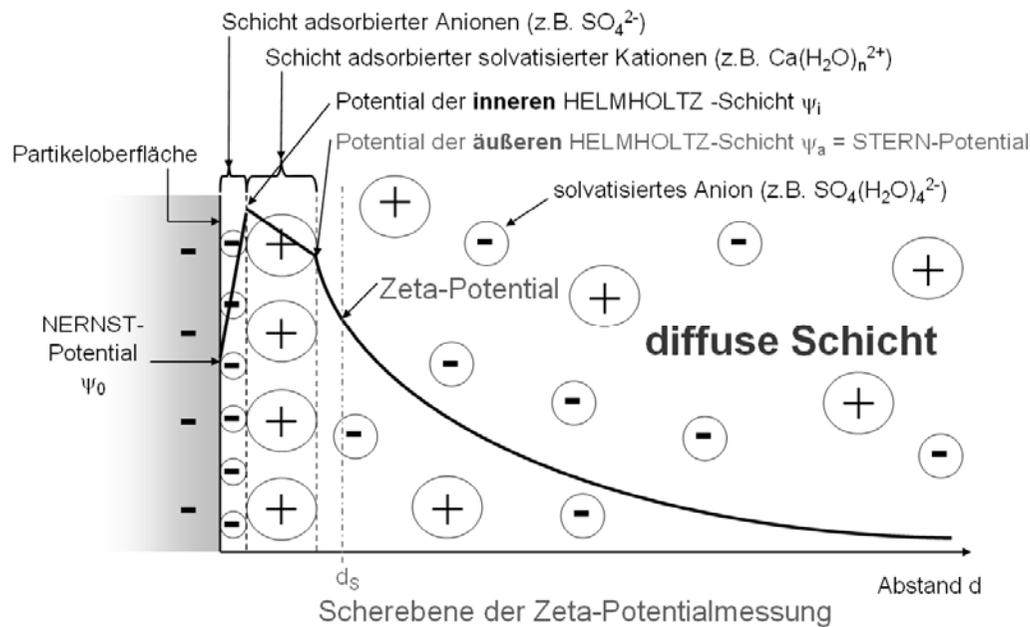
Ionen auf Oberfläche



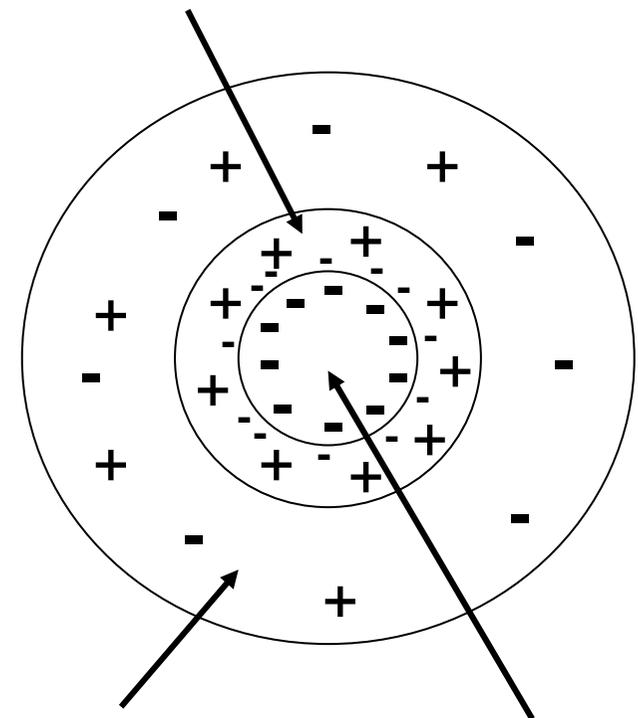
Einfacher Potentialverlauf

Anionen adsorbieren stets zuerst auf der Kolloidoberfläche !

Aufbau und Potentialverlauf der Grenzschicht eines Kolloidpartikels



STERN-Schicht adsorbierter Anionen/Kationen

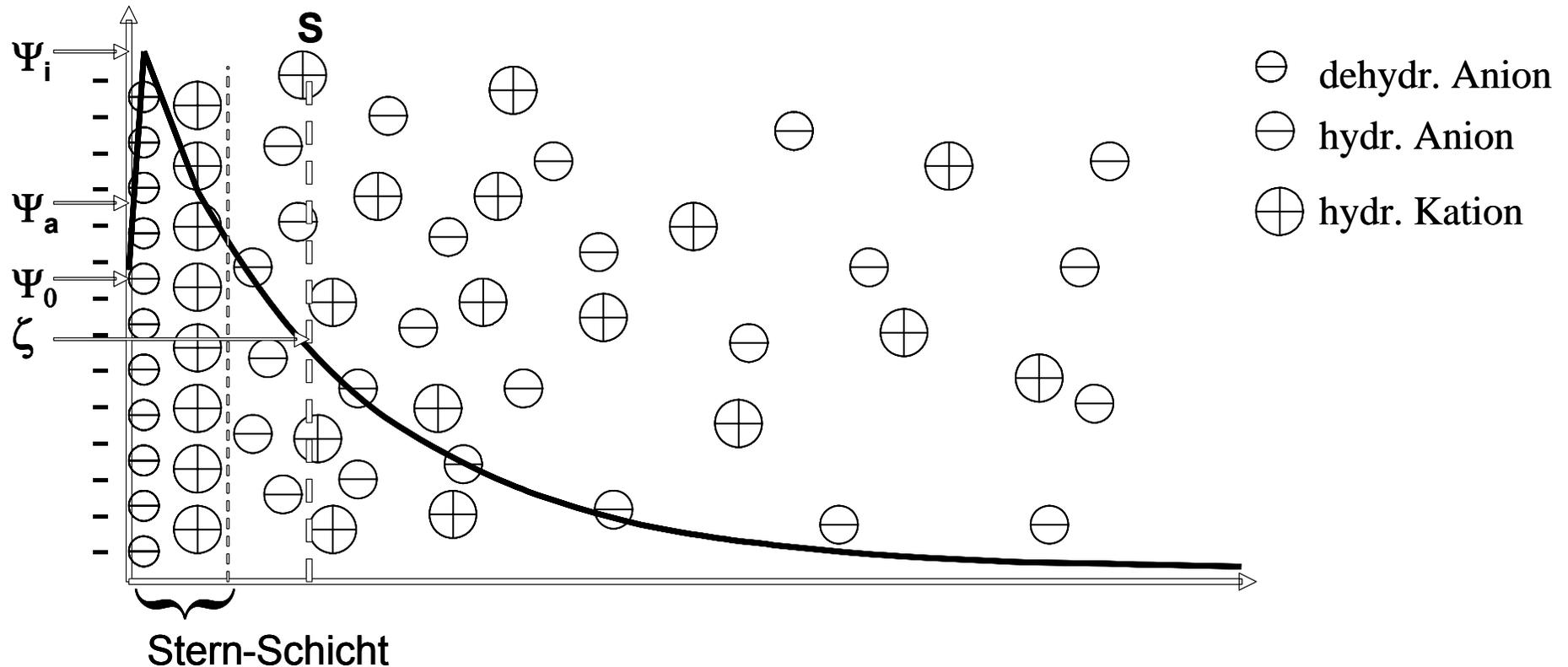


Diffuse Schicht in der Porenlösung

Zementkorn

d Oberflächenladung, Zetapotential und Ladungsdichte

Definition des Zetapotentials



Ψ_0 = Nernst-Potential

Ψ_i = Potential der inneren Helmholtz-Schicht

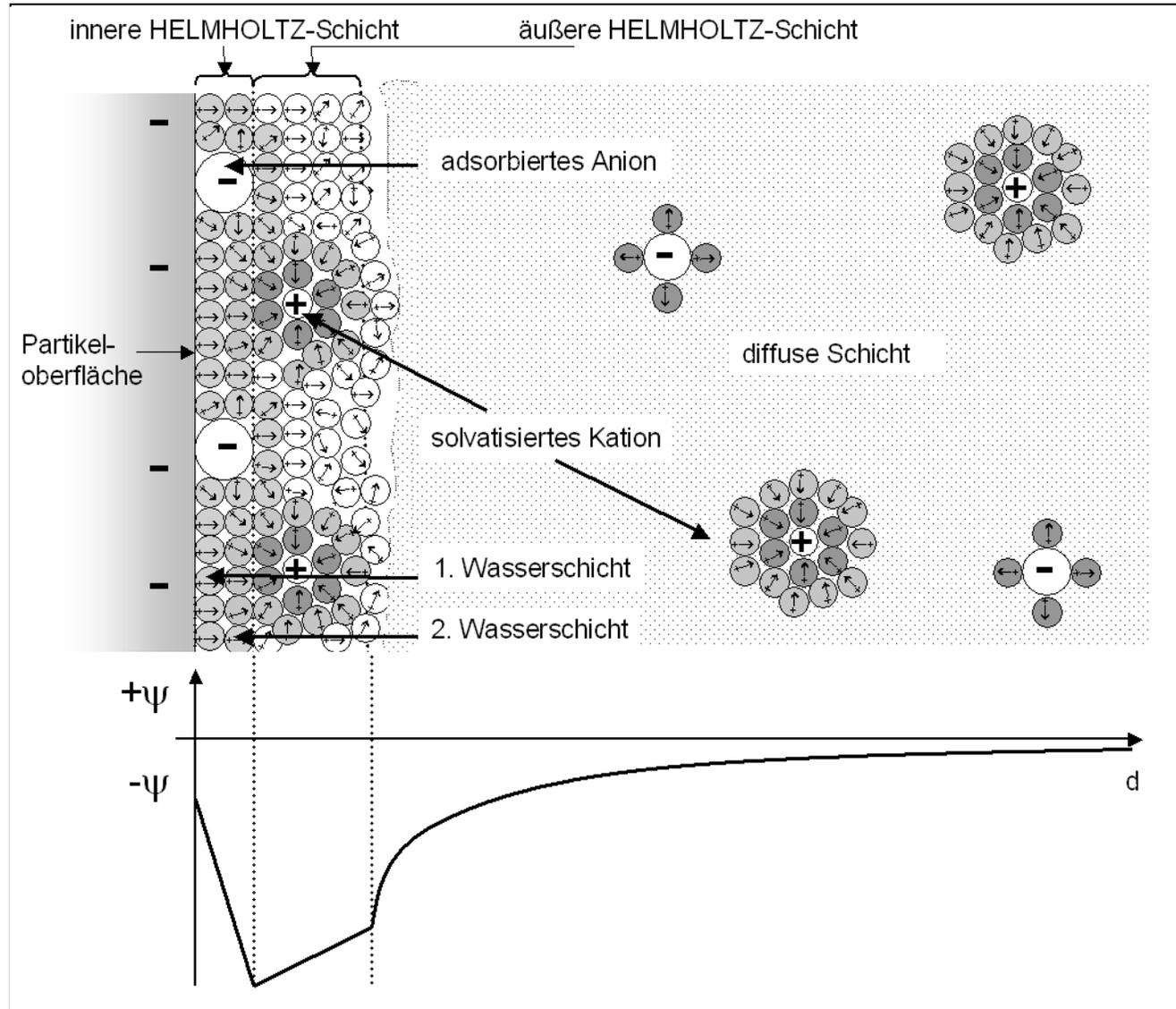
Ψ_a = Potential der äußeren Helmholtz-Schicht

ζ = Potential an der Scherebene = Zetapotential

S = Scherebene (Teilabriss der diffusen Schicht)

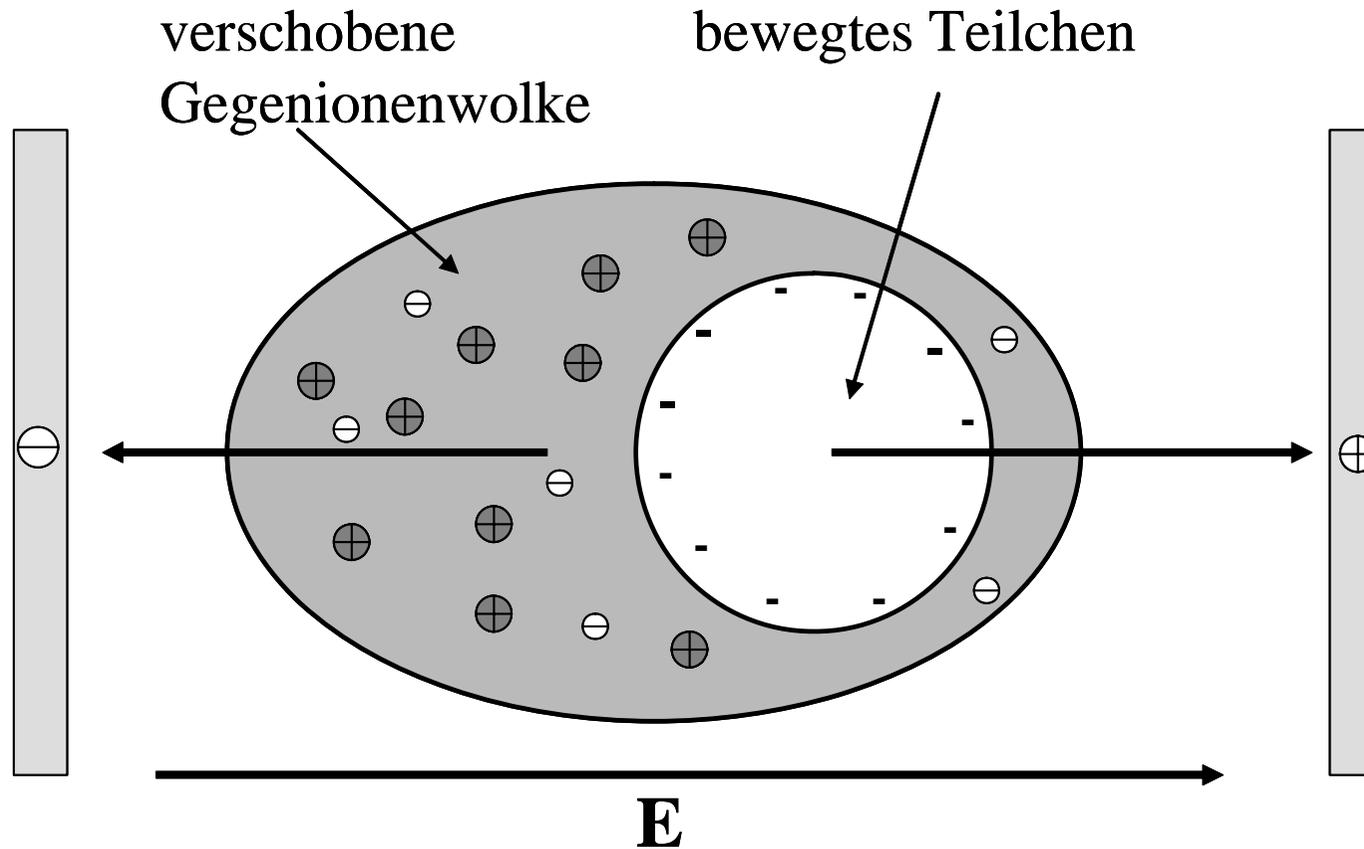
} Stern-Schicht mit $\Psi_a = \Psi_s$

Molekularkondensator nach BOCKRIS



d Oberflächenladung, Zetapotential und Ladungsdichte

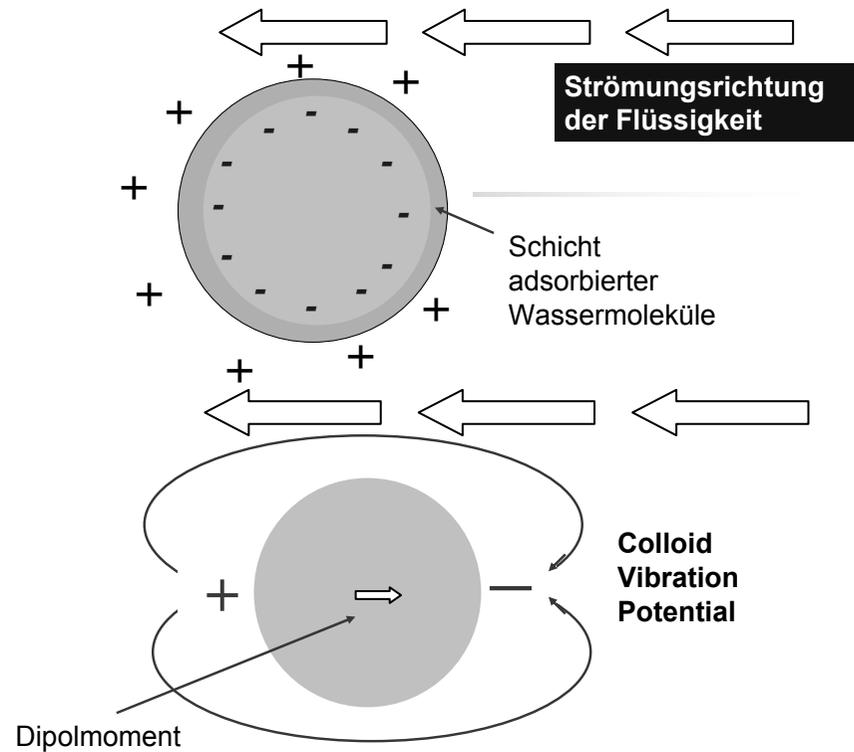
Kolloide und elektrisches Feld



Elektrophoretisches Verhalten von Kolloiden

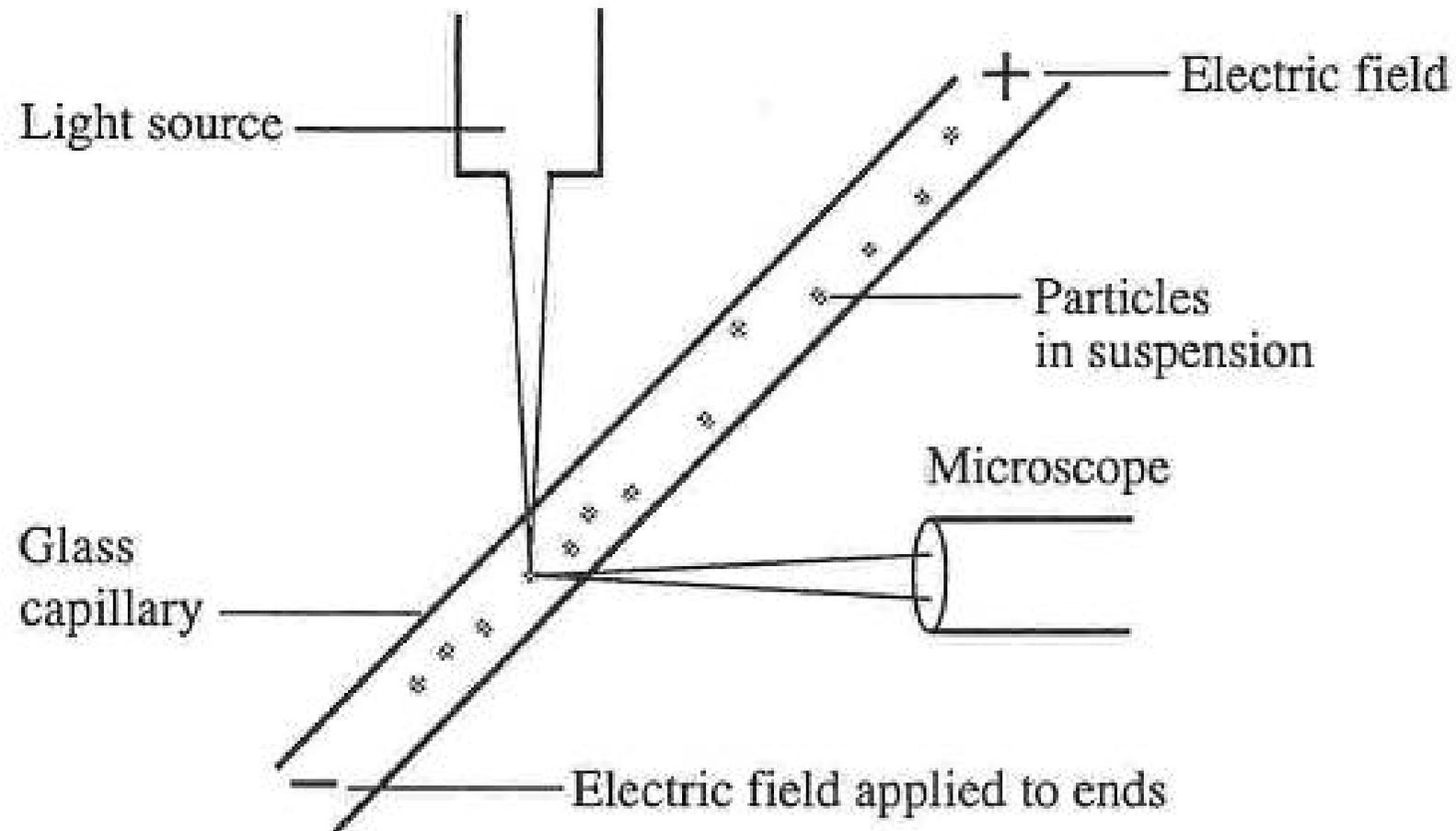
Prinzip der Zeta-Potentialmessung

elektroakustisches Verfahren:



nach Dukhin

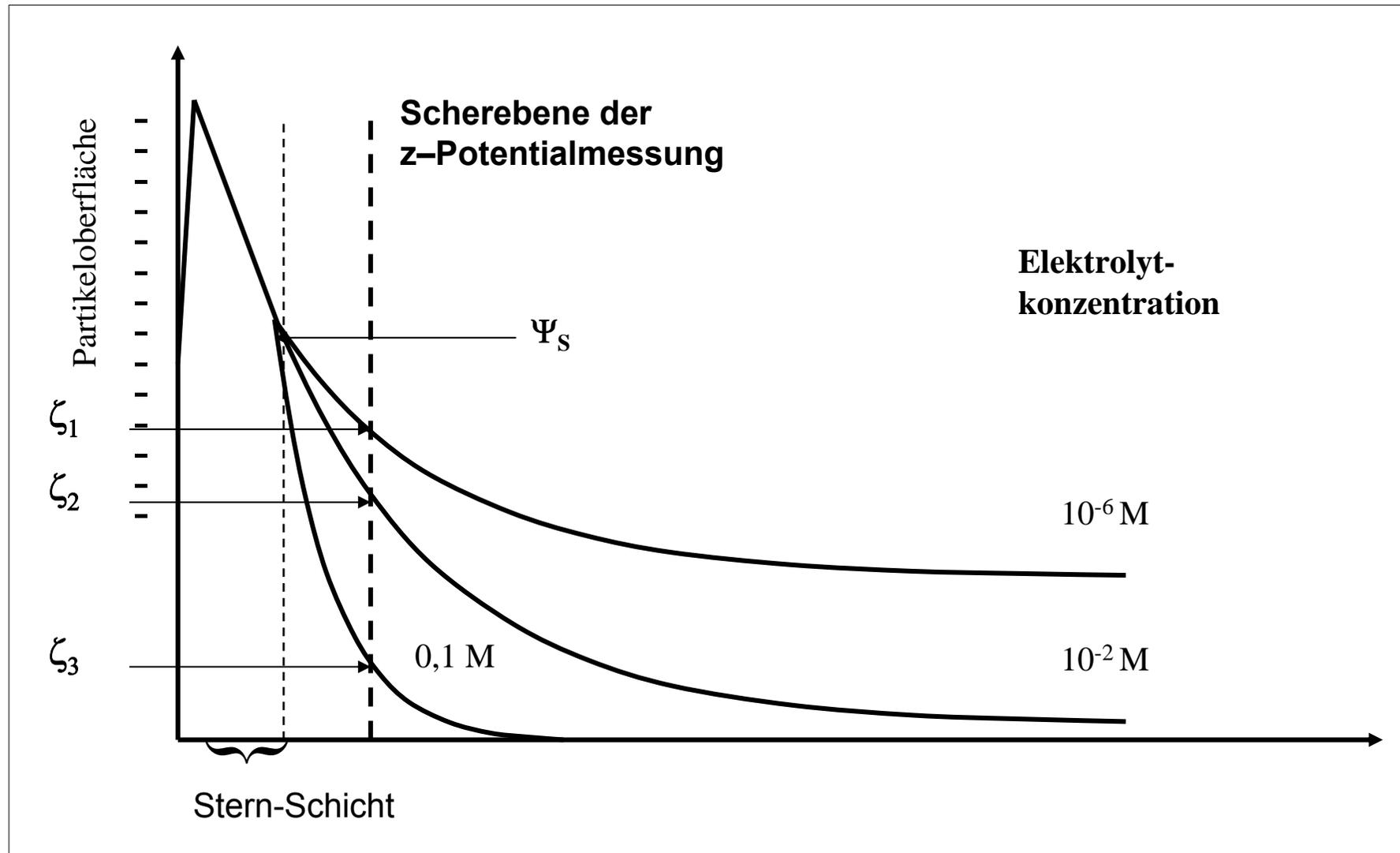
d Oberflächenladung, Zetapotential und Ladungsdichte



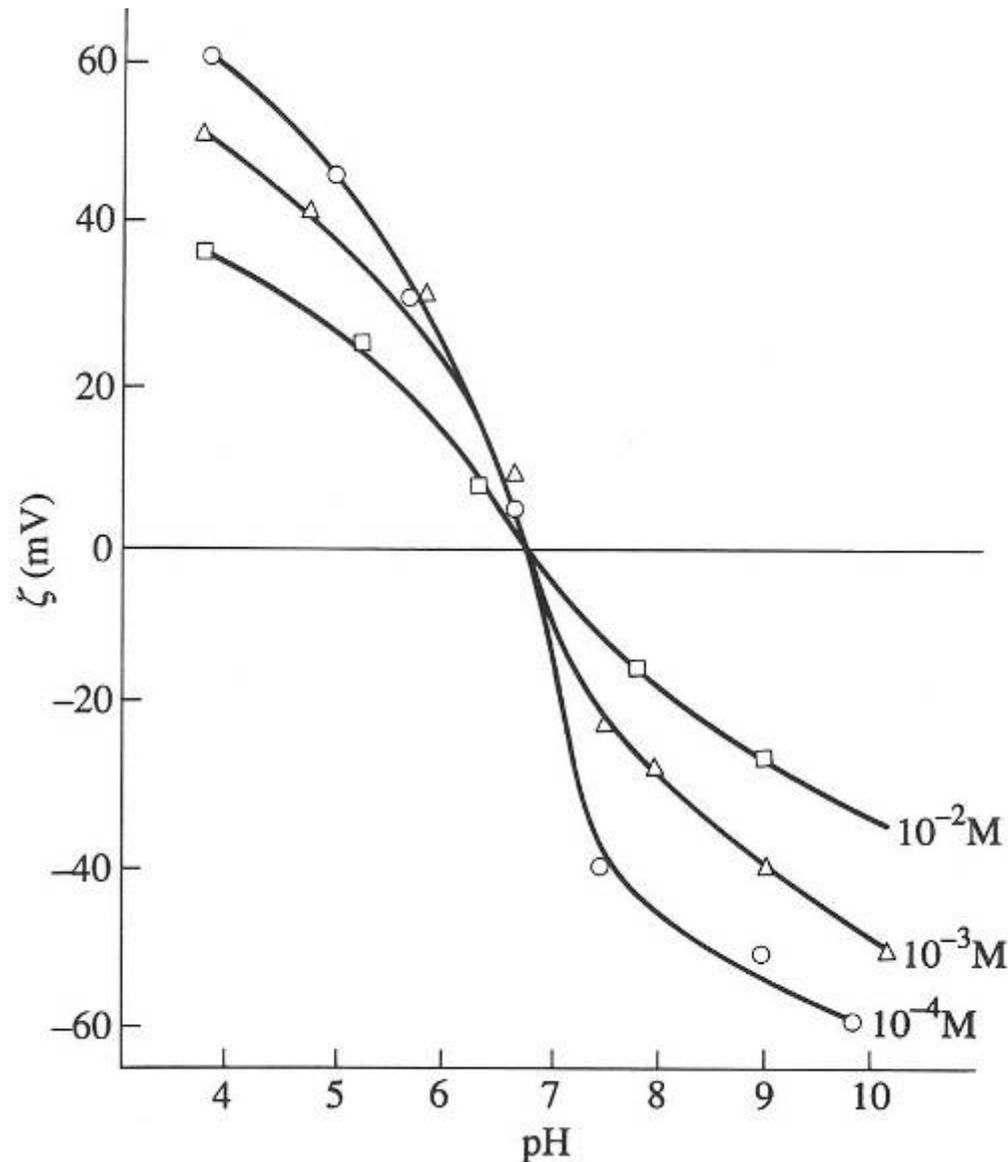
Elektrophoretische Bestimmung des Zetapotentials

e Einflussfaktoren auf das Oberflächenpotential

Einfluss der Elektrolytkonzentration auf das Zetapotential



e Einflussfaktoren auf das Oberflächenpotential



Einfluss der Elektrolytkonzentration auf das pH-abhängige Zetapotential von Goethit (FeO(OH))

→ Zetapotential wird mit steigender Elektrolytkonzentration geringer

Einfluss der Ionenladung:

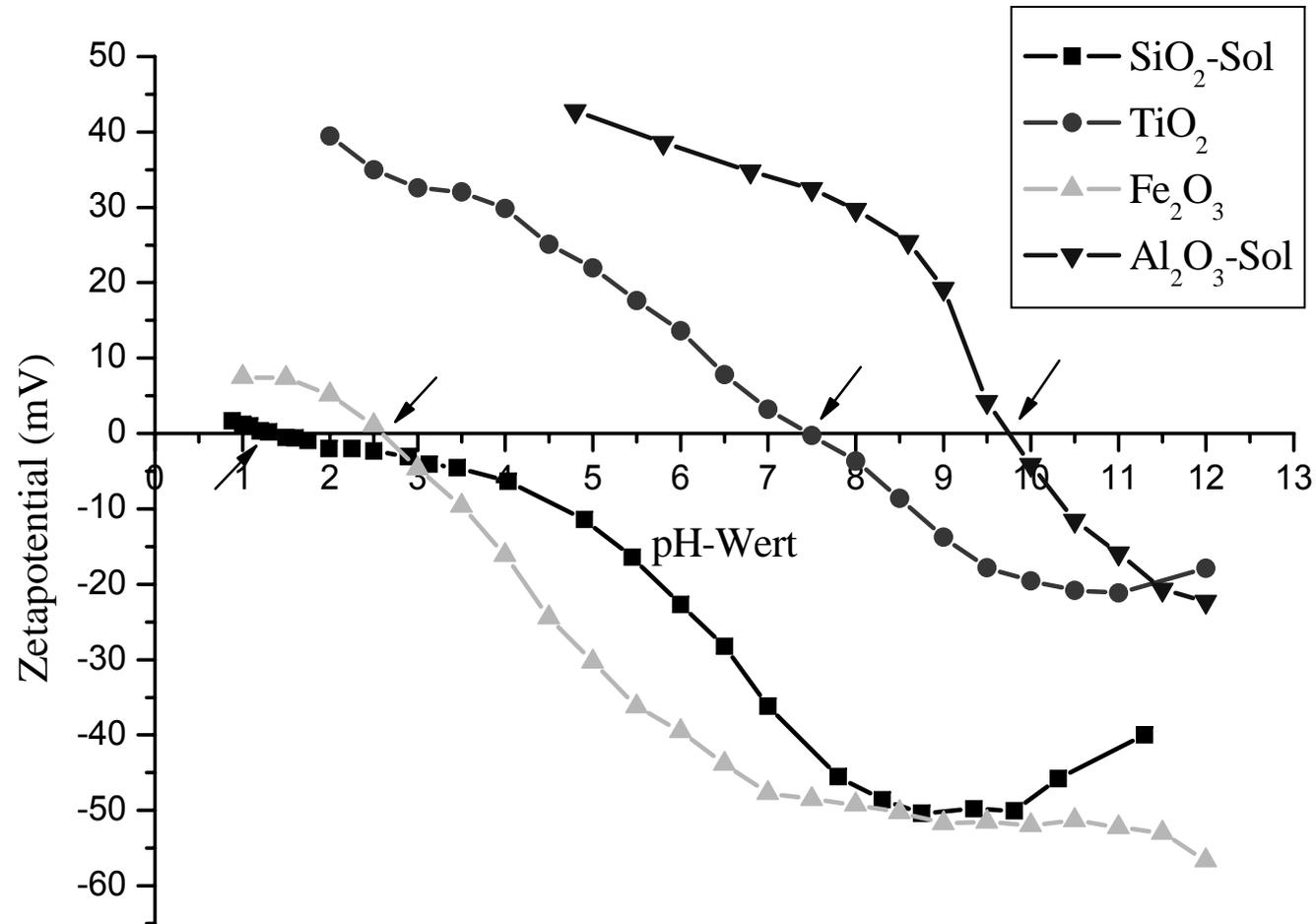
Wirkung steigt in der Reihe

$\text{M}^{1+} < \text{M}^{2+} < \text{M}^{3+}$

(siehe kritische Koagulationskonz.)

e Einflussfaktoren auf das Oberflächenpotential

Einfluss des pH-Wertes auf das Zetapotential



→ isoelektrischer Punkt